

*Agradecer al Grupo de Combustibles y Motores,
por darme la oportunidad de realizar este proyecto y la buena disposición siempre mostrada.*

*A Chari y Magín,
por su esfuerzo, dedicación y ayuda, independientemente del día o la hora.*

*A mis amigos del máster,
por acompañarme en esta experiencia y hacerla especial.*

*A mi gente de siempre,
por llevar todos estos años a mi lado y seguir ahí.*

*A mis padres,
por apoyarme en mis decisiones y ayudarme a levantarme en los momentos más difíciles.*

*A mi hermano,
por ser un ejemplo para mí tanto en lo profesional como en lo personal.*

*Y por último a mis abuelos,
ya que mis logros siempre serán gracias a vosotros.*

Índice

LISTADOS	PÁGINA
ÍNDICE	I
LISTADO DE FIGURAS	III
LISTADO DE ECUACIONES	V
LISTADO DE TABLAS	VII
LISTADO DE ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS	VIII
RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	3
1.1. Justificación.....	3
1.2. Objetivos.....	5
1.3. Antecedentes.....	6
1.4. Viabilidad.....	7
1.5. Estructura.....	7
2 PROPIEDADES ÓPTICAS DE AEROSOL	9
2.1. Impacto medioambiental de los aerosoles.....	9
2.2. Naturaleza de la radiación electromagnética.....	12
2.3. Propiedades ópticas de los aerosoles.....	14
2.4. Instrumentación.....	18
3 ESPECTROSCOPIO DE CAVIDAD CON DESPLAZAMIENTO Y ATENUACIÓN DE FASE	23
3.1. Descripción del sistema.....	23
3.2. Principio de operación y procesado interno de datos.....	26
3.3. Software.....	32
3.4. Integración del CAPS en la instalación experimental.....	34

3.4.1.	Introducción.....	34
3.4.2.	Banco de rodillos.....	35
3.4.3.	MEXA - ONE.....	36
3.4.4.	OBS	37
3.4.5.	Peugeot 3008	38
3.4.6.	Dilutores	39
3.4.7.	SMPS.....	40
3.4.8.	CAPS PMssa	41
3.4.9.	Disposición de los equipos	42
3.5.	Protocolo de medidas.....	44
3.6.	Tratamiento de los resultados	51
4	PLAN DE ENSAYOS	55
4.1.	Introducción.....	55
4.2.	Plan de ensayos experimental.....	55
5	ANÁLISIS DE LOS FLUJOS DE MUESTRA.....	57
5.1.	Introducción	57
5.2.	Relación aire-combustible y condiciones del escape.....	57
5.3.	Concentración en partículas en el gas de escape	60
5.4.	Coefficientes de extinción, dispersión y absorción.....	61
5.5.	Albedo de dispersión simple.....	64
5.6.	Secciones ópticas específicas y eficiencias	66
6	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	71
6.1.	Conclusiones.....	71
6.2.	Trabajos futuros	74
	REFERENCIAS	75
	ANEXO I PROTOCOLO DE LIMPIEZA DEL CAPS PMSSA.....	81
	ANEXO II COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS GASES DE ESCAPE	87
	ANEXO III INFORMACIÓN ANALÍTICA DEL GASÓLEO	89
	ANEXO IV CONCENTRACIÓN EN PARTÍCULAS DE LOS GASES DE ESCAPE	91
	ANEXO V ÁREAS PROYECTADAS.....	95

Listado de Figuras

FIGURA	PÁGINA
Figura 2.1 Balance energético superficie terrestre	9
Figura 2.2 Clasificación del material carbonoso	10
Figura 2.3 Dependencia radiación emitida con la temperatura.....	13
Figura 2.4 Fracción del espectro de fuentes de luz comunes	13
Figura 2.5 Cambio de nivel energético de los electrones.....	14
Figura 2.6 Clasificación de equipos de medición de propiedades ópticas de partículas.....	19
Figura 2.7 MAAP (Multi-angle absorption photometer)	19
Figura 2.8 Nefelómetro integrador.....	20
Figura 2.9 Sistema CAPS PMex	21
Figura 2.10 Celda del PAX	22
Figura 3.1 Elementos CAPS PMssa.....	23
Figura 3.2 Señal emitida por el LED (negra) y señal que llega al fotodiodo (roja).....	26
Figura 3.3 Integración de la señal con el LED apagado	27
Figura 3.4 Cadena de procesamiento de datos en el CAPS PMssa.....	31
Figura 3.5 Interfaz CAPS-DAQ	33
Figura 3.6 Sistema CAPS PMssa	33
Figura 3.7 Vehículo situado sobre los rodillos y anclado	35
Figura 3.8 MEXA-ONE	36
Figura 3.9 Equipo OBS	37
Figura 3.10 Punto de muestreo del OBS	37
Figura 3.11 Doble dilutor	39
Figura 3.12 SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)	40

Figura 3.13 Sistema CAPS PMssa.....	41
Figura 3.14 Integración del CAPS en la instalación experimental	42
Figura 3.15 Conexión para extraer el flujo de muestra.....	44
Figura 3.16 Software del banco de rodillos	45
Figura 3.17 Software MEXA-ONE	46
Figura 3.18 Software del OBS	46
Figura 3.19 Software Aerosol Instrument Manager.....	47
Figura 3.20 Selección de puntos a estudiar sobre las distribuciones totales medidas	49
Figura 3.21 Efecto en la variabilidad del suavizado exponencial simple	52
Figura 3.22 Dilución de los gases de escape en las medidas de concentración.....	53
Figura 3.23 Dilución de los gases de escape en las medidas ópticas.....	53
Figura 3.24 Operaciones para la obtención de resultados.....	54
Figura 4.1 Ciclo de conducción WLTP clase 3 (≥ 34 kW/Tn)	55
Figura 5.1 Dosado relativo según la velocidad	59
Figura 5.2 Temperatura y flujo de escape según la velocidad.....	59
Figura 5.3 Concentración numérica normalizada	60
Figura 5.4 Concentración en partículas por unidad de volumen.....	60
Figura 5.5 Coeficientes de extinción.....	62
Figura 5.6 Coeficientes de dispersión	62
Figura 5.7 Coeficiente de absorción obtenido a distintas velocidades	63
Figura 5.8 Albedo de dispersión simple a las distintas velocidades	64
Figura 5.9 Sección óptica específica de extinción	66
Figura 5.10 Sección óptica específica de dispersión.....	66
Figura 5.11 Sección óptica específica de absorción	67
Figura 5.12 Eficiencias de extinción.....	69
Figura 5.13 Eficiencias de dispersión	69
Figura 5.14 Eficiencias de absorción	69
Figura 6.1 Dependencia del albedo de dispersión simple con el tamaño	73

Listado de Ecuaciones

ECUACIONES	PÁGINA
2.1 Frecuencia y longitud de onda	12
2.2 Coeficientes ópticos	15
2.3 Eficiencia óptica de absorción	15
2.4 Eficiencia óptica de dispersión.....	15
2.5 Eficiencia óptica de extinción	15
2.6 Sección óptica específica de absorción	16
2.7 Sección óptica específica de dispersión	16
2.8 Sección óptica específica de extinción.....	16
2.9 Sección óptica específica a partir del coef. de absorción.....	16
2.10 Sección óptica específica a partir del coef. de dispersión.....	16
2.11 Sección óptica específica a partir del coef. de extinción	16
2.12 Concentración en partículas	17
2.13 Correlación de densidad.....	17
2.14 Albedo de dispersión simple	17
3.1 Cambio de fase total en función de la energía extinguida	27
3.2 Cambio de fase por propiedades fijas del instrumento	27
3.3 Coeficiente de extinción en función del cambio de fase.....	27
3.4 Tasa de decaimiento.....	27
3.5 Intensidad máxima de potencia circulante	28
3.6 Intensidad mínima de potencia circulante.....	28
3.7 Intensidad límite.....	28
3.8 Intensidad media	28

3.9 Potencia con el LED encendido	28
3.10 Potencia con el LED apagado	28
3.11 Tasa promedio de fotones detectados	29
3.12 Tasa promedio de fotones detectados integrado	29
3.13 Coeficiente de dispersión integrado	29
3.14 Coeficiente de absorción.....	31
3.15 Media móvil gaussiana.....	51
3.16 Equivalencia de concentraciones	52

Listado de Tablas

TABLA	PÁGINA
Tabla 1.1 Trabajos previos a este proyecto	6
Tabla 3.1 Especificaciones de medición	34
Tabla 3.2 Especificaciones físicas.....	34
Tabla 3.3 Condiciones de operación	34
Tabla 3.4 Compuestos medidos con el MEXA-ONE	36
Tabla 3.5 Especificaciones del Peugeot 3008 1.6 blueHDi	38
Tabla 3.6 Especificaciones técnicas dilutores	39
Tabla 3.7 Características técnicas del SPMS	41
Tabla 3.8 Factor de dilución del DMA	53
Tabla 4.1 Plan de ensayos	56
Tabla 5.1 Relaciones de aire y combustible y condiciones de los gases de escape	58
Tabla 5.2 Coeficientes de extinción y dispersión.....	61
Tabla 5.3 Coeficientes de absorción	62
Tabla 5.4 Albedo de dispersión simple	64
Tabla 5.5 Secciones ópticas específicas de extinción y dispersión.....	66
Tabla 5.6 Secciones ópticas específicas de absorción	67
Tabla 5.7 Eficiencias de extinción y dispersión.....	68
Tabla 5.8 Eficiencia de absorción	69

Listado de Acrónimos y Símbolos

ACRÓNIMOS

abs	Absorción
AE-DOAS	<i>Aerosol Extinction Differential Optical Absorption</i>
AERONET	<i>Aerosol Robotic Network</i>
ag	Aglomerados
BC	<i>Black Carbon</i>
BrC	<i>Brown Carbon</i>
CAPS	<i>Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy</i>
CEAS	<i>Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy</i>
CLAP	<i>Continuous Light Absorption Photometer</i>
CLD	<i>Chemiluminescence Detector</i>
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
CRDS	<i>Cavity Ring-Down Spectroscopy</i>
Desv	Desviación típica
disp	Dispersión
DMA	<i>Differential Mobility Analyzer</i>
DOC	<i>Diesel Oxidation Catalyst</i>
DPF	<i>Diesel Particulate Filter</i>
EC	<i>Elemental Carbon</i>
EMS	<i>Extinction-minus-scattering</i>
ext	Extinción
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>

GCM	Grupo de Combustibles y Motores
lb	Línea base
MAAP	<i>Multi-Angle Absorption Photometer</i>
med	Media
mu	Muestra
NDIR	<i>Nondispersive Infrared</i>
OC	<i>Organic Carbon</i>
p	Partícula
PAS	<i>Photoacoustic Spectroscopy</i>
PAX	<i>Photoacoustic Extinctionmeter</i>
PMT	<i>Photomultiplier Tubes</i>
Prom	Promedio
PSAP	<i>Particle Soot Absorption Photometer</i>
Ray	Rayleigh
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i>
sincal	Sin calibrar
sincor	Sin corregir
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SpEx	<i>Spectral Aerosol Extinction</i>
SSA	<i>Single Scattering Albedo</i>
st	Sección transversal
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TFM	Trabajo fin de máster
UNECE	<i>United Nations Economic Commission for Europe</i>
WLTP	<i>Worldwide harmonized Light-duty vehicles Test Procedure</i>

VARIABLES

A	Área
AFR	Factor Lambda
b	Coefficiente óptico
c	Velocidad de la luz
C	Concentración
d	Diámetro
E	Energía
f	Frecuencia
F	Dosado
I	Intensidad
k	Tasa de decaimiento
L	Longitud
m	Masa
MAC	Sección óptica específica de absorción
MEC	Sección óptica específica de extinción
MSC	Sección óptica específica de dispersión
n	Número
N	Concentración numérica
P	Potencia
Q	Eficiencia óptica
R	Reflectividad
S	Tasa promedio de fotones detectados
t	Tiempo
T	Periodo
V	Volumen

z	Pérdida óptica total
α	Factor de corrección geométrico
β	Factor de corrección cruzado
γ	Factor de corrección de truncamiento
θ	Cambio de fase
λ	Longitud de onda
ρ	Densidad
ω	Albedo de dispersión simple

UNIDADES

°C	Grado centígrado
bar	Bar
Hz	Hercio
kg	Kilogramo
m	Metro
N	Newton
Pa	Pascal
ppm	Partícula por millón
rpm	Revolución por minuto
s	Segundo
W	Vatio

ESPECIES QUÍMICAS

CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrógeno
HC	Hidrocarburos
He	Helio
N ₂	Nitrógeno
NO	Monóxido de nitrógeno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
O ₂	Oxígeno
THC	Hidrocarburos totales

Resumen

La presencia de partículas absorbentes de luz en la atmósfera supone un desequilibrio para el balance radiativo de la Tierra, siendo el segundo agente de cambio climático más importante después del CO₂. Por ello, la importancia de cuantificar su efecto, mediante una medida *in situ* del aerosol.

En este proyecto se utiliza una tecnología óptica reciente, como es la espectroscopía de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PM_{ss}a), para determinar la radiación absorbida por las partículas suspendidas en los gases de escape de un vehículo diésel, como diferencia entre extinción y dispersión. Para ello, se simulan diferentes situaciones de circulación típicas, por las que pasa transitoriamente el ciclo WLTP.

De la caracterización óptica de las partículas se obtiene un máximo de extinción y dispersión para diámetros intermedios (aprox. 85 nm), lo que conduce a un mínimo en el albedo de dispersión simple. Esto se debe al efecto combinado de dos fenómenos: la presencia de hidrocarburos adsorbidos sobre el hollín y al propio tamaño de los aglomerados de hollín.

Abstract

The presence of light-absorbing particles in the atmosphere represents an imbalance in the radiative balance of the Earth, being the second most important agent of climate change after CO₂. Therefore, quantifying its effect by means of an *in situ* measurement of the aerosol is very important.

This project uses a recent optical technology, i.e., cavity phase displacement and attenuation spectroscopy (CAPS PM_{ss}a), to determine the radiation absorbed by the particles suspended in the exhaust gases of a diesel vehicle, as the difference between extinction and dispersion. For this, different typical traffic situations are simulated, through which the WLTP cycle passes transiently.

From the optical characterization of the particles, a maximum of extinction and scattering is obtained for intermediate diameters (approx. 85 nm), which leads to a minimum in the simple scattering albedo. This is due to the combined effect of two phenomena: the presence of adsorbed hydrocarbons on the soot and the very size of the soot agglomerates.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Justificación

La presencia de partículas absorbentes de luz como el hollín procedente de procesos de combustión, las cenizas generadas en fenómenos naturales o el polvo mineral redistribuye la energía radiante en la atmósfera en forma de calor, perturbando el equilibrio radiativo de la Tierra [1].

Actualmente, existen grandes discrepancias en la simulación de modelos climáticos globales de absorción de aerosoles y en las mediciones realizadas por la AERONET (red de fotómetros solares para la medida de propiedades de los aerosoles atmosféricos). La incertidumbre en las anteriores, motiva el uso de estimaciones cuantitativas de los efectos climáticos de la absorción de los aerosoles [1].

Para mejorar y validar tanto las simulaciones en los modelos como las mediciones con fotómetros, se requiere de mediciones precisas y generalizadas de los coeficientes de absorción de los aerosoles (b_{abs}). Esta actividad requiere de instrumentación para la medida *in situ* del aerosol, que sea sensible, desplegable en campo y robusta [1].

Tradicionalmente, la absorción de luz se ha obtenido midiendo la atenuación de la luz transmitida a través de muestras de aerosol depositadas en filtros (fotómetros de absorción basados en filtros). Sin embargo, los cambios morfológicos que sufren al impactar las partículas sobre los filtros, suponen diferencias significativas en la radiación absorbida.

Debido a las limitaciones de las técnicas en basadas en filtros, se han desarrollado instrumentos capaces de medir la absorción de luz de las partículas en su estado natural, suspendidas en los aerosoles. Además, los equipos habitualmente utilizados para la medida de opacidad de gases de escape suelen medir en todo el rango de luz visible, no discriminando por longitud de onda.

Un método recurrente para determinar la absorción de luz es la técnica EMS (*extinction-minus-scattering*), que pasa por determinar la absorción óptica como diferencia de la radiación extinguida (b_{ext}) y dispersada (b_{disp}). Las medidas de extinción y dispersión eran habitualmente

realizadas mediante equipos separados (por ejemplo, un monitor de extinción y un nefelómetro integrador), limitándose a ensayos en laboratorio. Los progresos en las técnicas de medida de extinción mediante las cavidades ópticas de múltiples pasadas, suponen la posibilidad de aplicar la técnica EMS a diferentes mediciones atmosféricas o de banco de pruebas [1].

La comercialización del sistema CAPS PMssa por Aerodyne Research Inc. ha impulsado la realización de mediciones EMS de la absorción de aerosoles atmosféricos, ya que realiza las mediciones de extinción y dispersión en un solo instrumento y volumen de muestra.

En este proyecto, se emplea el mencionado CAPS PMssa para determinar la radiación absorbida por las partículas emitidas por un vehículo diésel circulando en régimen estacionario para comprender el efecto que tienen en el equilibrio radiativo las mismas. Esta información, se complementa determinando otras propiedades ópticas importantes, como el albedo de dispersión simple (ω) y las secciones ópticas específicas (MAC , MSC y MEC). Si las medidas anteriores se acompañan de un análisis morfológico de las partículas, también es posible determinar las eficiencias (Q_{abs} , Q_{ext} y Q_{disp}).

1.2. Objetivos

El objetivo fundamental de este proyecto es determinar las propiedades ópticas de partículas procedentes de los gases de escape de un vehículo diésel Euro 6b circulando en régimen estacionario en situaciones típicas del ciclo de conducción WLTP. Concretamente, las propiedades ópticas de interés son los coeficientes de extinción, dispersión y absorción, las secciones ópticas específicas y las eficiencias ópticas.

Por ese motivo, se establecen distintos casos de estudio, según el tamaño de partícula que se pretende analizar y la velocidad de circulación a la que se encuentre el vehículo en el proceso de muestreo. Para ello, se establecen los siguientes objetivos específicos para el desarrollo del trabajo:

- Puesta en marcha del sistema CAPS PMssa, profundizando en el principio de funcionamiento del equipo, sus requerimientos y en los estudios realizados por anterioridad por otros investigadores.
- Determinar la concentración en partículas presente en el flujo de escape, para establecer los puntos en los que se llevan a cabo el análisis óptico y para evaluar su influencia en la absorción de luz.
- Obtención de los coeficientes de extinción y dispersión como medidas directas y, a partir de ellos, determinar el coeficiente de absorción, junto con las secciones ópticas específicas y eficiencias.
- Conocer las implicaciones sobre el forzamiento radiativo que tienen las características ópticas de las partículas emitidas

Como objetivo secundario o colateral, también se realiza en este trabajo una revisión bibliográfica, donde se plantea la problemática que suponen los aerosoles en la atmósfera, la importancia de cuantificar su impacto y los instrumentos que se pueden utilizar con este fin.

1.3. Antecedentes

Este TFM se enmarca en la línea de trabajo del Grupo de Combustibles y Motores (GCM) de la Universidad de Castilla-La Mancha, dirigida al estudio de la morfología y geometría de los aglomerados de hollín y a la medida de sus propiedades ópticas.

Este trabajo toma, por tanto, como referencia los proyectos elaborados dentro de esta línea de investigación, en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real. A continuación, se muestran los antecedentes de este proyecto (Tabla 1.1), distinguiendo entre trabajos relacionados con la morfología de los aglomerados de hollín y los que se centran en sus propiedades ópticas.

Tabla 1.1 Trabajos previos a este proyecto

Antecedentes morfológicos	Martos, Fco. J. Tesis Doctoral “ <i>Caracterización morfológica de partículas diésel</i> ”, 2006. [2]
	Viera, E. Trabajo Fin de Grado “ <i>Desarrollo de una interfaz de usuario para la determinación de la dimensión fractal de aglomerados</i> ”, 2014. [3]
	Moya, G. Trabajo Fin de Grado “ <i>Modelado del número de coordinación de aglomerados tridimensionales y aplicación al análisis fractal</i> ”, 2018. [4]
	Expósito, J. J. Tesis Doctoral “ <i>Modelado geométrico para el análisis fractal de aglomerados de hollín emitidos en procesos de combustión</i> ”, 2019. [5]
Antecedentes ópticos	Díaz, J. Trabajo Fin de Grado “ <i>Modelado de las propiedades ópticas de distintos aerosoles atmosféricos</i> ”, 2017. [6]
	Rubio, S. Trabajo Fin de Máster “ <i>Modelado de la reflectancia de superficies nevadas contaminadas con partículas de hollín</i> ”, 2018. [7]
	González, S. Trabajo Fin de Grado “ <i>Modelado del efecto de la distribución de tamaños de partículas sobre el oscurecimiento de superficies nevadas</i> ”, 2019. [8]
	González, S. Trabajo Fin de Máster “ <i>Revisión de métodos para el cálculo de las propiedades de aglomerados de hollín</i> ”, 2021.[9]

Cabe destacar que, de los trabajos previos relacionados con propiedades ópticas, no hay ningún proyecto experimental, siendo este TFM el primero en este campo.

1.4. Viabilidad

Este trabajo se enmarca en el proyecto “*Radiative properties of soot from airplanes, automóviles and boilers: environmental implications (RAD-SOOT)*” (Ref: PID2019-109767RB-I00), financiado por el Plan Estatal de Investigación Científica y Técnica y de Innovación 2017-2020 en el programa Retos de la Sociedad.

La realización del proyecto ha sido posible gracias a la posibilidad de utilizar las instalaciones disponibles en el Grupo de Combustibles y Motores (GCM) para la realización de los ensayos requeridos en este TFM.

1.5. Estructura

El presente TFM consta de seis capítulos y cinco anexos:

- En el primer capítulo se contextualiza el trabajo, exponiendo al lector los motivos de la elaboración del proyecto y los objetivos que se persiguen con la realización del mismo.
- En el segundo capítulo se muestra al lector el impacto medioambiental que suponen los aerosoles y se detalla la naturaleza de la radiación electromagnética. Posteriormente, se presentan las propiedades ópticas que caracterizan las partículas y, por último, se realiza una revisión bibliográfica sobre los instrumentos empleados habitualmente en su medición.
- En el tercer capítulo se describe íntegramente el CAPS PMssa, que es el equipo empleado en este proyecto para la medida de extinción y dispersión del aerosol. Para ello, se realiza una descripción del instrumento, se explica su principio de funcionamiento y la forma de procesar los datos. Además, se muestra cómo se integra el equipo en la instalación experimental y el protocolo de medidas seguido.
- En el cuarto capítulo se indica el plan de ensayos establecido para la experimentación.
- En el quinto capítulo se exponen los resultados obtenidos, junto con otras propiedades ópticas obtenidas a partir de los mismos.
- En el sexto capítulo se muestran al lector las conclusiones que se extraen de la realización del presente proyecto.
- El capítulo de referencias recoge la información bibliográfica empleada.
- En los anexos se incluye el procedimiento de limpieza de los espejos del CAPS PMssa, los resultados de composición química de los gases de escape, las características del gasóleo utilizado, los valores de concentración en partículas obtenidos y las áreas proyectadas empleadas para los cálculos realizados.

CAPÍTULO 2

Propiedades ópticas de aerosoles

2.1. Impacto medioambiental de los aerosoles

En general, la emisión de aerosoles de diversa naturaleza afecta al clima, alterando el balance energético de la Tierra (Figura 2.1) mediante, por ejemplo, la absorción de la radiación solar (efectos directos), la variación de las propiedades y la cantidad de nubes (efectos indirectos), junto con la modificación de la estructura térmica de la atmósfera y el balance energético superficial (efectos semidirectos) [9]. Cabe destacar que una fracción significativa de los aerosoles troposféricos emitidos tienen un origen antropogénico [11].

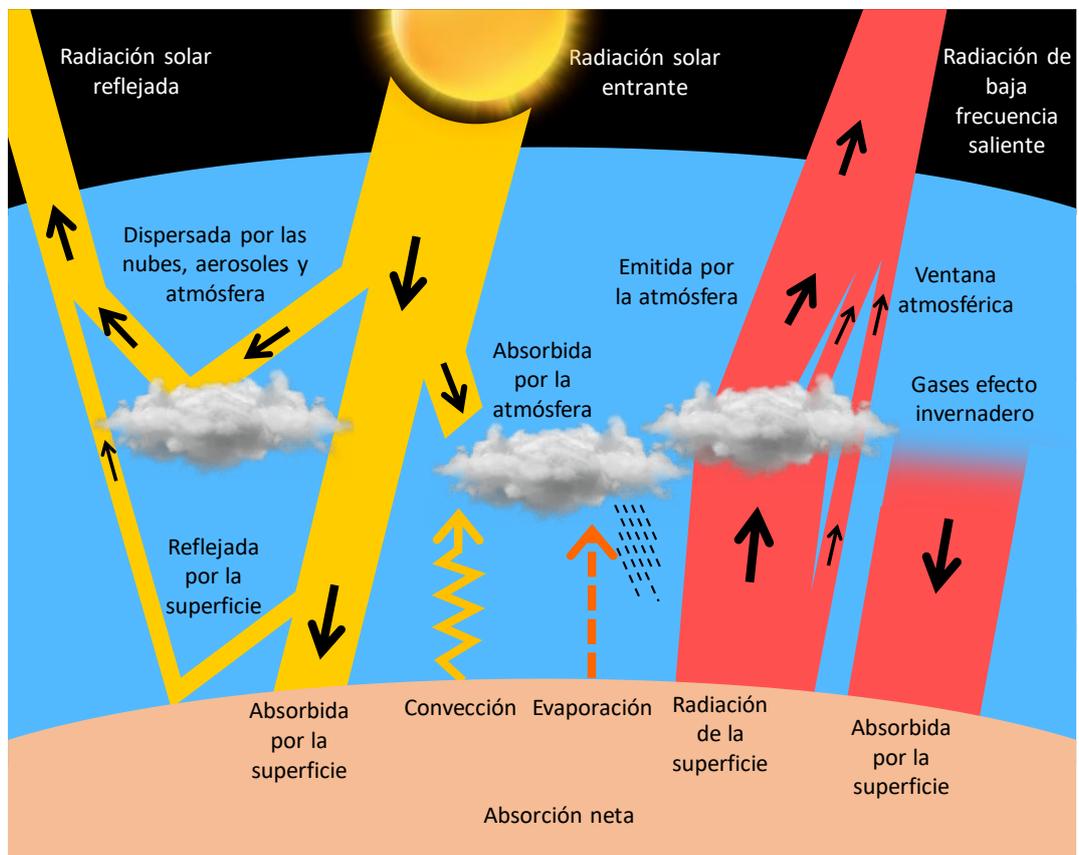


Figura 2.1 Balance energético superficie terrestre

La composición química de los aerosoles troposféricos consta de sulfatos, amonio, nitratos, sodio, cloruros, trazas de metales, materiales carbonosos y elementos de la corteza terrestre y agua. Concretamente, este proyecto se centra en las partículas carbonosas que son emitidas en procesos de combustión.

Existen varias nomenclaturas equivalentes para referirse a la materia carbonosa presente en los aerosoles, como la clasificación tecnológica, la química y la medioambientalista. En este TFM se emplea la notación tecnológica, que considera que las partículas se componen fundamentalmente por aglomerados de hollín y algunos hidrocarburos adsorbidos en su superficie. Cabe destacar que la adsorción de hidrocarburos tiene lugar a temperaturas bajas, ya que los agentes químicos presentes en el aerosol condensan y se adsorben en la superficie de la partícula de hollín. A continuación, se muestran las distintas formas de referirse a la materia carbonosa, junto con la estructura molecular correspondiente (Figura 2.2). Además, se representa la adsorción de hidrocarburos en una molécula de aglomerado de hollín.

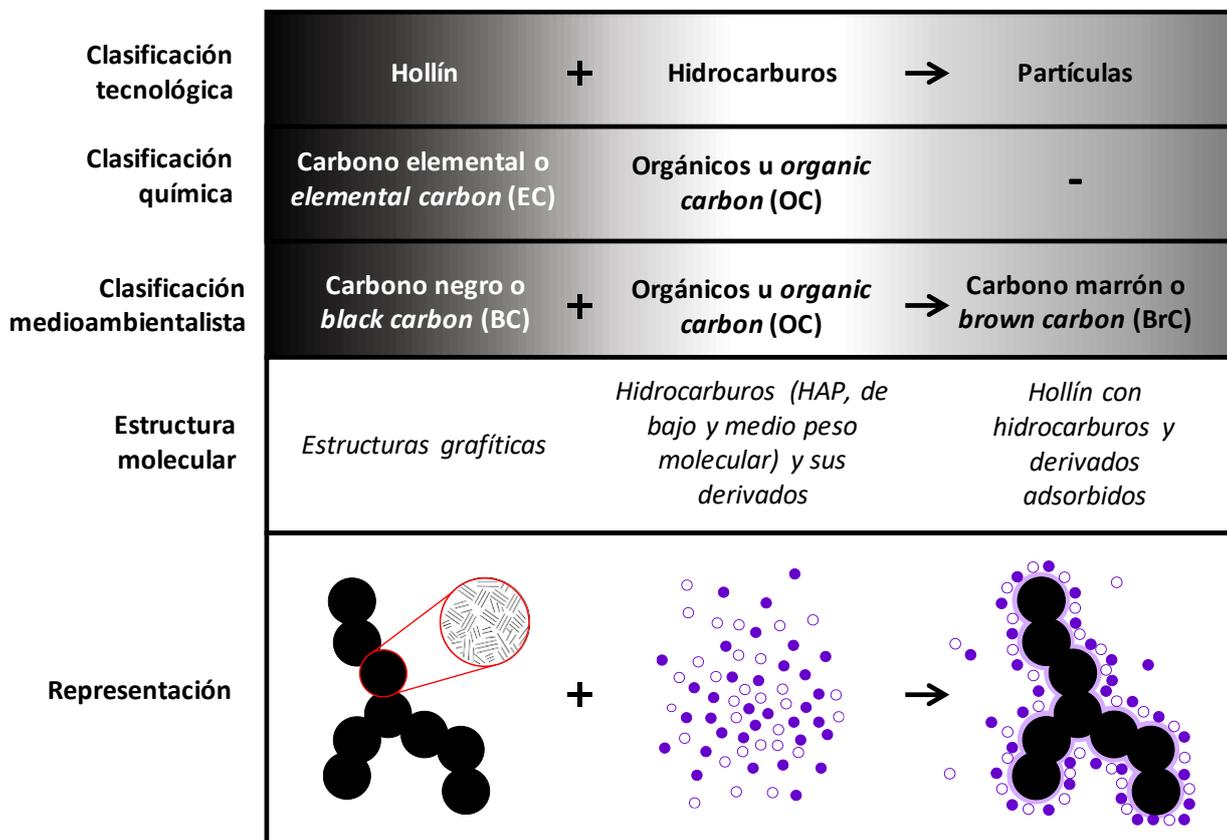


Figura 2.2 Clasificación del material carbonoso

El hollín se emite directamente a la atmósfera mediante procesos de combustión incompleta de carburantes, fundamentalmente en el transporte [12], mientras que los hidrocarburos pueden proceder del propio combustible o, incluso, del aceite lubricante empleado por el vehículo.

Debido a la alta absorción del hollín en un amplio rango del espectro solar, las partículas contribuyen significativamente al cambio climático como forzante radiativo, siendo el segundo agente de cambio climático más importante después del CO₂ [13].

El forzamiento radiativo directo que representan todas las fuentes de hollín se estima, por término medio, en 0.88 W/m², siendo inferior al 1.8 W/m² del CO₂ y superior al 0.51 W/m² del metano. No obstante, considerando otros mecanismos importantes como su influencia en las nubes, el hollín puede alcanzar el forzamiento radiativo de 1.1 W/m² [14]. Estos valores se extraen del estudio *Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*, en el que se analiza el papel del hollín en el cambio climático y que necesitó de 4 años para su realización.

La complejidad para evaluar los efectos radiativos es consecuencia de la gran variabilidad en tamaño, composición y forma que presentan las partículas. Por ello, cuando se pretende caracterizar el hollín, se recoge materia carbonosa y se somete a métodos térmicos, ópticos y termo/ópticos para evaluar la visibilidad y el balance de la radiación en el planeta.

La capacidad de forzamiento radiativo está caracterizada por el albedo de dispersión simple (ω) y su índice de refracción complejo ($m = n + ik$), que se determinan principalmente a partir de las propiedades ópticas del aerosol (dispersión, absorción y extinción). Por ello, es necesario cuantificar de manera precisa, generalizada e imparcial las propiedades ópticas de los aerosoles, para poder valorar su impacto en el clima en función de la longitud de onda de la radiación solar, su composición química, su distribución de tamaños y la forma de las partículas.

Se requiere, por tanto, el desarrollo de tecnologías que permitan la medición de las propiedades ópticas en tiempo real, para una mayor comprensión de la contribución de los aerosoles al cambio climático. El albedo de dispersión se define como la relación entre los coeficientes de dispersión y extinción, por lo que resulta clave su medición de forma precisa para la ciencia atmosférica y la investigación del cambio climático [9].

2.2. Naturaleza de la radiación electromagnética

Al explicar la naturaleza de la radiación se encuentran dos teorías complementarias. La primera afirma que la radiación está compuesta por fotones (cuantos o paquetes de energía) mientras que la segunda relaciona su existencia a las ondas electromagnéticas, siendo esta última la que se desarrolla en este apartado.

La radiación se concibe como un mecanismo físico que responde a las oscilaciones de los electrones que forman la materia y transitan de unos niveles electrónicos a otros. Como resultado del movimiento electrónico, todos los cuerpos emiten continuamente energía en forma de radiación electromagnética, de manera proporcional a la temperatura del cuerpo en cuestión [15].

Asimismo, la radiación electromagnética se caracteriza por su longitud de onda λ (μm) o por su frecuencia f (Hz). Ambos parámetros se relacionan mediante la expresión 2.1, donde c representa la velocidad de la luz en el medio ($3 \cdot 10^8$ m/s en el vacío y en la mayoría de gases a presión y temperatura moderada).

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

Se puede afirmar que la radiación presenta un comportamiento espectral y direccional ya que, en la mayoría de superficies reales, emiten radiación preferentemente en unas direcciones del espacio (generalmente próximas a la normal de la superficie) dejando otras con una energía emitida prácticamente nula. A continuación, se profundiza en la naturaleza espectral de la radiación.

El carácter espectral de la radiación se aprecia en la emisión de los cuerpos, ya que no es la misma para todas las longitudes de onda. La cantidad de radiación emitida se concentra en un rango relativamente estrecho del espectro electromagnético, alcanzando su máximo para una longitud de onda determinada [15].

En la Figura 2.3 se muestra la dependencia de los fotones emitidos por un cuerpo con la temperatura del mismo. Se debe tener en cuenta que, a mayor temperatura, más energía (en forma de fotones) se emite en todo el espectro. De igual manera, al aumentar la temperatura, se acorta la longitud de onda a la que se alcanza el máximo irradiado (efecto conocido como ley de Wien) [16].

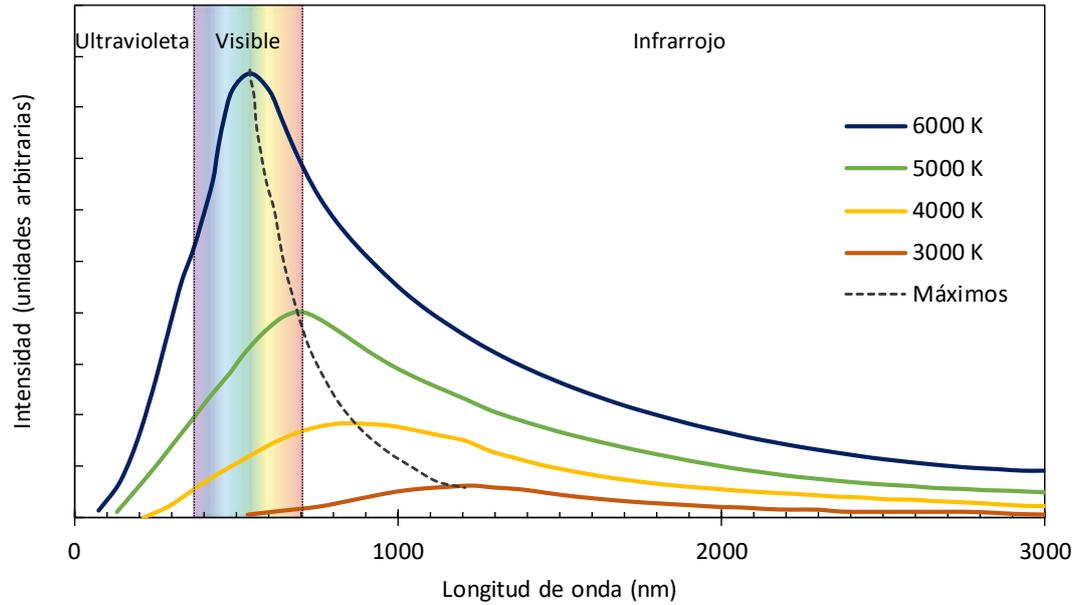


Figura 2.3 Dependencia radiación emitida con la temperatura

El máximo de energía irradiada se observa en los focos luminosos empleados en la actualidad, donde se emite luz para un rango determinado del espectro. A veces, las lámparas se emplean en todo el rango del espectro visible mientras que, en otros casos, se centran en una longitud de onda determinada, como los láseres. A continuación, se muestran la influencia de la longitud de onda en la energía emitida por diferentes fuentes de luz de uso común (Figura 2.4). Para una facilitar la comparación de las curvas, se normaliza la energía emitida por las distintas fuentes.

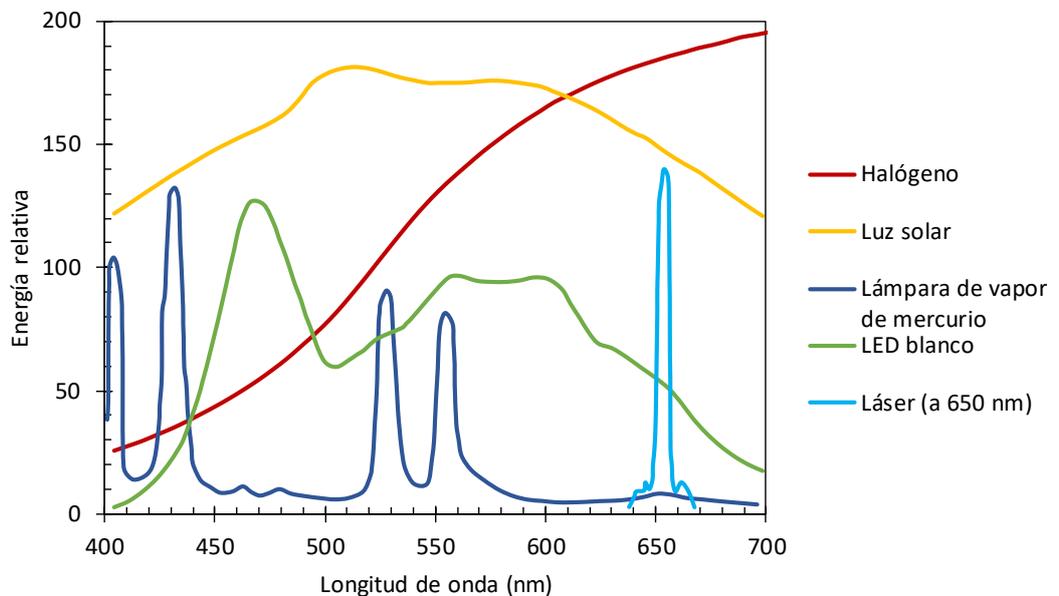


Figura 2.4 Fracción del espectro de fuentes de luz comunes

En los equipos ópticos se suelen emplear, generalmente, fuentes de luz que se centran en una determinada longitud de onda, como es el caso de los diodos LED o los láseres.

2.3. Propiedades ópticas de los aerosoles

Una vez conocida la naturaleza de la radiación, se repasa brevemente la manera en que interacciona con las partículas. Cuando un haz de luz incide sobre una partícula opaca la radiación puede ser absorbida o dispersada, siendo la suma de ambas equivalente a la luz extinguida.

En el fenómeno de absorción la energía luminosa incidente es “atrapada” por el aerosol [7]. Para comprender este proceso, se debe entender que los electrones ocupan orbitales con niveles discretos de energía, separados por cantidades discretas de energía. El principio de exclusión de Pauli limita el número de electrones por orbital, por lo que existen orbitales parcialmente ocupados y otros niveles de energía por encima sin ningún electrón. Los electrones sólo pueden ocupar los niveles de energía libres, siendo los niveles intermedios zonas ya ocupadas [17].

Cuando un medio es alcanzado por una onda electromagnética compuesta de radiaciones de diferentes energías, puede que alguna de ellas tenga la energía precisa para un cambio de nivel energético, de una capa completamente ocupada por electrones a una vacía o parcialmente ocupada. De esta forma, el electrón es excitado al nivel energético superior y la energía de frecuencia es, por tanto, absorbida (en amarillo, Figura 2.5). En el caso de las radiaciones con energías superiores o inferiores atraviesan el medio sin ser absorbidas.

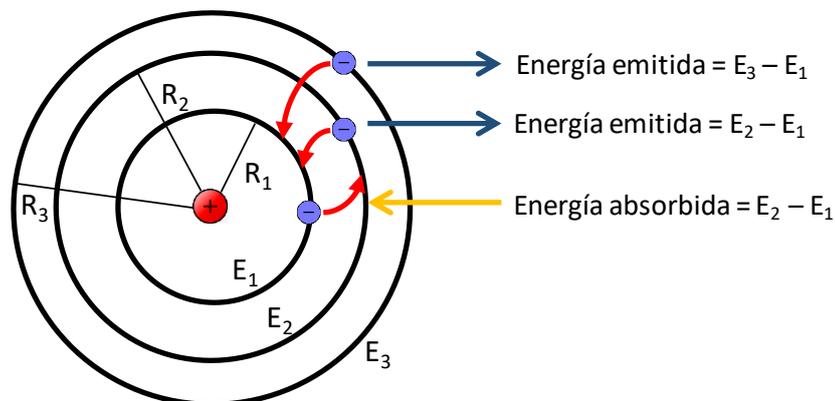


Figura 2.5 Cambio de nivel energético de los electrones

Si en el medio existen átomos con electrones potencialmente excitables o defectos cristalinos, éste actúa como un filtro absorbiendo determinadas radiaciones. La absorción en el rango visible del espectro produce que el medio aparezca coloreado [17].

En el fenómeno de dispersión, el rayo incidente es dispersado hacia el exterior transformado en energía inelástica o elástica, dependiendo de si cambia su longitud de onda en este proceso. La dispersión elástica engloba la reflexión, la refracción y la difracción mientras que la dispersión inelástica incluye la radiación térmica, la emisión Raman y la emisión de fluorescencia [7].

La energía que se absorbe o se dispersa en un aerosol se puede cuantificar a través de sus coeficientes, como proporción de luz incidente absorbida o dispersada por unidad de distancia. El coeficiente de absorción se denota como b_{abs} (Mm^{-1}) y el coeficiente de dispersión se designa como b_{disp} (Mm^{-1}).

La energía perdida en un haz de luz al atravesar un aerosol es la suma de la energía absorbida y dispersada por las partículas. A estas pérdidas se les denomina, en términos de radiación, como extinción de luz o radiación extinguida. Por tanto, si se define el coeficiente de extinción como b_{ext} (Mm^{-1}), resulta sencillo obtener su valor mediante la expresión 2.2.

$$b_{ext} = b_{abs} + b_{disp} \quad (2.2)$$

Aparte de los coeficientes comentados, los fenómenos de absorción, dispersión y extinción también se pueden cuantificar mediante otros parámetros según se quieran expresar de forma adimensional (eficiencias) o en área por masa (secciones ópticas específicas) [9].

Las eficiencias de absorción (Q_{abs}) o dispersión (Q_{disp}) se definen como una relación entre la energía absorbida (E_{abs}) o dispersada (E_{disp}) con la energía incidente (E_0). También se pueden expresar a partir del área de absorción (A_{abs}) o dispersión (A_{disp}) respecto a la sección transversal de la partícula (A_{st}) (2.3 y 2.4).

$$Q_{abs} = \frac{E_{abs}}{E_0} = \frac{A_{abs}}{A_{st}} \quad (2.3)$$

$$Q_{disp} = \frac{E_{disp}}{E_0} = \frac{A_{disp}}{A_{st}} \quad (2.4)$$

La suma de las eficiencias de absorción y dispersión equivalen a la eficiencia de extinción.

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{disp} \quad (2.5)$$

Estas eficiencias, a diferencia de lo que ocurre en objetos muy grandes con respecto a la longitud de onda de la radiación, no tienen por qué ser valores menores a la unidad. Las áreas de absorción, dispersión o extinción son áreas imaginarias que representan las áreas proyectadas que ocuparía la partícula si toda la radiación incidente fuese absorbida, dispersada o extinguida, respectivamente. Como las eficiencias se definen como una relación entre las áreas de absorción, dispersión o extinción y la sección transversal de la partícula, puede que la radiación absorbida, dispersada o extinguida sea más de lo esperado por su tamaño geométrico y su eficiencia será, por tanto, superior a 1.

Si se pretende determinar las secciones ópticas específicas de las partículas, se divide el área de absorción o dispersión respecto la masa, para obtener el *MAC* o *MSC*, respectivamente. Las secciones ópticas se expresan como una relación entre el área de absorción (A_{abs}) o dispersión (A_{disp}) y la masa de la partícula (m_p) (2.6 y 2.7).

$$MAC = \frac{A_{abs}}{m_p} = \frac{Q_{abs}A_{st}}{m_p} \quad (2.6)$$

$$MSC = \frac{A_{disp}}{m_p} = \frac{Q_{disp}A_{st}}{m_p} \quad (2.7)$$

La sección óptica específica correspondiente a la extinción se puede obtener fácilmente como una suma de las anteriores (2.8).

$$MEC = MAC + MSC \quad (2.8)$$

Otra forma de expresar las secciones ópticas específicas es por medio de los coeficientes de absorción, dispersión y extinción. Sabiendo que la masa de la partícula es directamente proporcional al producto de concentración y volumen e inversamente proporcional al número de partículas ($m_p = (C \cdot V)/n_p$), se puede determinar el *MAC*, el *MSC* y el *MEC* como una relación entre sus coeficientes respectivos y la concentración de las partículas presentes en el aerosol C (g/m^3).

$$MAC = \frac{A_{abs}}{m_p} = \frac{A_{abs}}{C} \cdot \frac{n_p}{V} = \frac{b_{abs}}{C} \quad (2.9)$$

$$MSC = \frac{A_{disp}}{m_p} = \frac{A_{disp}}{C} \cdot \frac{n_p}{V} = \frac{b_{disp}}{C} \quad (2.10)$$

$$MEC = \frac{A_{ext}}{m_p} = \frac{A_{ext}}{C} \cdot \frac{n_p}{V} = \frac{b_{ext}}{C} \quad (2.11)$$

Para determinar la concentración en partículas (C) presentes en el flujo de muestra, se requiere de la masa para cada tamaño de partícula (obtenida como producto de densidad y volumen, asumiendo las partículas como esféricas) y el número de partículas por volumen muestreado (n_p/V) para cada diámetro, según se indica en la expresión 2.6.

$$C = m_p \cdot \frac{n_p}{V} = \left(\rho_p \frac{\pi d^3}{6} \right) \cdot \frac{n_p}{V} \quad (2.12)$$

donde ρ_p representa la densidad de partícula, determinada a partir de una correlación de densidad [18]. En dicha correlación (2.13) se considera $\rho_0 = 1.55 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{ag} = 0.155 \text{ g/cm}^3$, $k = -6.908$, $d_0 = 30 \text{ nm}$, $d_{ag} = 1000 \text{ nm}$ y $m = 4.28$.

$$\rho_p = \rho_0 - (\rho_0 - \rho_{ag}) \left[1 - \exp \left(k \left(\frac{\log d - \log d_0}{\log d_{ag} - \log d_0} \right)^m \right) \right] \quad (2.13)$$

Otro parámetro que se puede definir a partir de los fenómenos de absorción, dispersión y extinción es el albedo de dispersión simple (ω). El albedo cuantifica la reflectancia del aerosol, es decir, la radiación reflejada por las partículas respecto a la radiación que incide en las mismas. Se expresa generalmente en tanto por uno, siendo máxima para un reflector perfecto y mínima si se absorbe toda la luz [19].

El albedo de dispersión simple (ω) se puede expresar como el cociente entre energías, eficiencias o coeficientes de dispersión y extinción (2.4).

$$\omega(\lambda) = \frac{E_{disp}}{E_{ext}} = \frac{Q_{disp}}{Q_{ext}} = \frac{\frac{Q_{disp}}{Q_{abs}}}{1 + \frac{Q_{disp}}{Q_{abs}}} = \frac{b_{disp}}{b_{ext}} \quad (2.14)$$

donde λ representa la dependencia del albedo de dispersión simple con la longitud de onda [20].

2.4. Instrumentación

La medición cuantitativa del tamaño, composición y forma del hollín supone un desafío por la morfología compleja que presentan las partículas. Pese a ello, existen diferentes técnicas para caracterizarlo, a través las propiedades térmicas del hollín (como la termometría Raman o los termogramas [21]) o mediante sus propiedades ópticas, explicando a continuación en detalle las últimas [22].

La técnica utilizada generalmente para determinar el albedo de dispersión pasa por determinar dos de los tres parámetros ópticos (coeficientes de absorción, dispersión y extinción) por distintos métodos. El coeficiente de absorción de los aerosoles se suele determinar por técnicas basadas en filtros o por espectroscopia fotoacústica (PAS), el coeficiente de dispersión por nefelometría mientras que, para el coeficiente de extinción, se emplea una celda de extinción óptica o espectroscopía de cavidad. Mejorar la precisión al obtener cada parámetro resulta fundamental para reducir la incertidumbre en la determinación del albedo [9].

En el esquema de la Figura 2.6 se muestra una clasificación de instrumentos ópticos según su objetivo, ya sea determinar los coeficientes de absorción, dispersión o extinción.

Coeficiente de absorción

- Transmisión de filtro
 - Etalómetro
 - Fotómetros de absorción
 - De partículas de hollín (PSAP)
 - De múltiples ángulos (MAAP)
 - De luz continua (CLAP)
- Método fotoacústico
 - Espectrómetro fotoacústico (PAS)
 - Espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PMex)
 - Espectrómetro de absorción óptica modificado (SpEx)

Coeficiente de dispersión

- Nefelometría
 - Nefelómetro integrador

Coeficiente de extinción

- Celda de extinción óptica
- Espectroscopía de cavidad
 - Anillo de cavidad (CRD)
 - Espectroscopio de absorción mejorado por cavidad (CEAS)
 - Espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PMex)
 - Espectrómetro de absorción óptica diferencial de extinción de aerosoles (AE-DOAS)

Medición simultánea de coeficientes

- Dispersión y absorción
 - Extinciómetro fotoacústico (PAX)
- Dispersión y extinción
 - Espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de (CAPS PMssa)

Figura 2.6 Clasificación de equipos de medición de propiedades ópticas de partículas

Entre los instrumentos basados en filtros para determinar el coeficiente de absorción se encuentran los etalómetros y los fotómetros de absorción, ya sean de partículas de hollín (PSAP), de múltiples ángulos (MAAP) [9] o de absorción de luz continua (CLAP) [23]. Los etalómetros determinan la absorción óptica a partir de la atenuación de luz mientras que, los fotómetros, tienen detectores para medir la luz transmitida y retrodispersada. Estos equipos son sencillos, de bajo precio e insensibles al gas de escape [9]. Sin embargo, son técnicas que modifican la morfología de las partículas, ya que implican su deposición en filtros donde sufren una compactación, por lo que la absorción y dispersión también podrían cambiar significativamente [24]. Por ello, las incertidumbres de los equipos basados en filtros para partículas secas suelen oscilar entre el 20 y 30%. En el caso de flujos de aerosol de alta humedad relativa, el sesgo puede ser incluso superior al 100%. Con una corrección en tiempo real, el MAAP (Figura 2.7) puede alcanzar una incertidumbre de medición del 12% para el hollín puro [9].

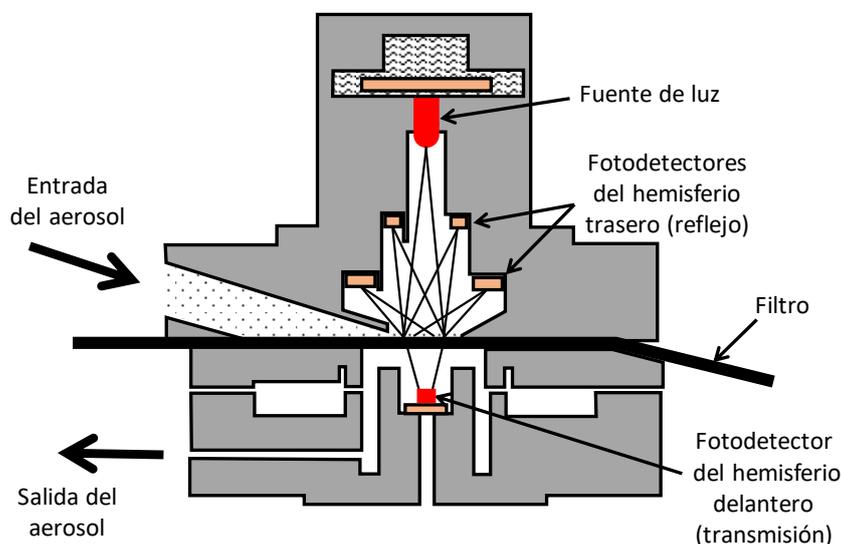


Figura 2.7 MAAP (Multi-angle absorption photometer)

El espectrómetro fotoacústico (PAS), a diferencia de las técnicas con filtros, mide directamente en el aerosol, por lo que no modifica la forma de las partículas. Además, proporciona una gran sensibilidad y un bajo tiempo de respuesta en la medición de la luz absorbida por las partículas, con una precisión del 5-10%. Respecto a la humedad de trabajo, se recomienda un rango entre el 10 y 30 % ya que la evaporación del agua entra en conflicto con la señal del equipo [9].

La medición del coeficiente de dispersión se lleva a cabo normalmente con nefelómetros integradores (Figura 2.8), donde el aerosol se ilumina con una fuente de luz, que es dispersada por las partículas y medida directamente [25]. No obstante, tienen una limitación significativa, ya que poseen un error sistemático conocido como error de truncamiento, motivado por la pérdida de luz dispersa en las aberturas para la entrada y salida del haz emitido por el LED [20]. Además, este error puede suponer una incertidumbre de entre 5 y 50 % en función del tamaño de la partícula y la humedad relativa del aerosol [9].

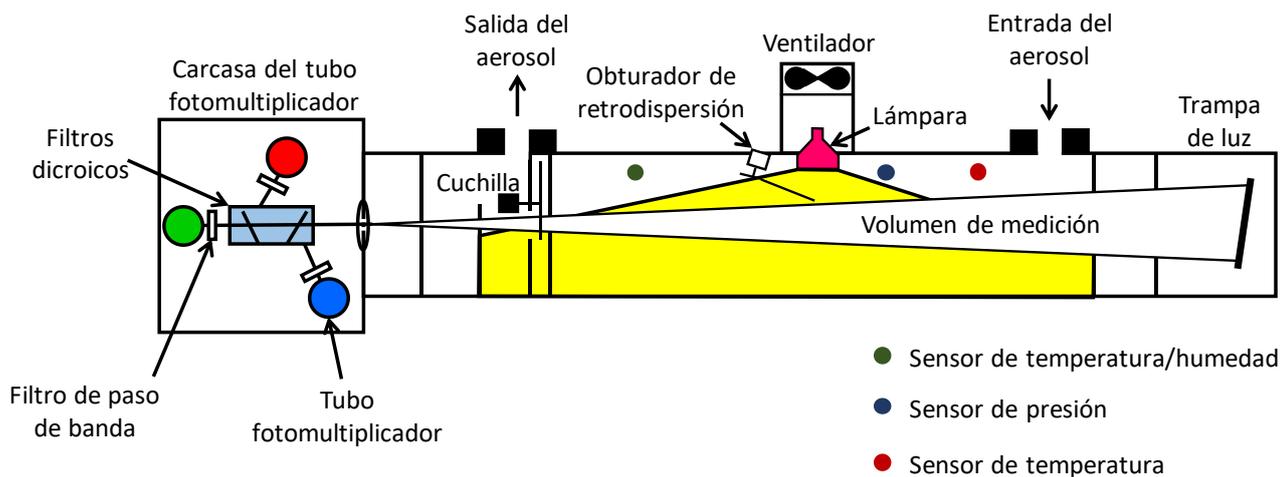


Figura 2.8 Nefelómetro integrador

Las medidas de extinción óptica mediante celdas de paso único presentan como gran limitación su sensibilidad de detección, por lo que su uso se limita a aerosoles de laboratorio. Sin embargo, la espectroscopia de cavidad presenta métodos con alta sensibilidad y precisión en la medida de extinción, con incertidumbres inferiores al 3% [9]. En la espectroscopia de cavidad, la extinción óptica se puede determinar empleando diferentes instrumentos como el espectroscopio de anillo de cavidad (CRDS), el espectroscopio de absorción mejorado por cavidad (CEAS), el espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PMex), el espectrómetro de absorción óptica diferencial de extinción de aerosoles (AE-DOAS) y el espectrómetro de absorción óptica modificado (SpEX).

Las técnicas CRDS obtienen el coeficiente de extinción midiendo el tiempo necesario para la desintegración de la luz en la cavidad, en presencia de partículas absorbentes [26]. El CEAS supone una mejora del sistema CRDS, ya que aumenta la probabilidad de la luz con las partículas y mantiene una alta sensibilidad [27].

El equipo SpEx representa una versión modificada del AE-DOAS, para la medición de extinción de aerosoles in situ y en un rango de longitud de onda de 300 a 700 nm. Supone una mejora en la velocidad de adquisición de datos y en la sensibilidad. Para ello, emplea una rejilla de reflexión (en lugar de una de transmisión, como en el AE-DOAS) y un fotodetector electrónico, junto con unos espejos para doblar la trayectoria de la luz [28].

El CAPS PMex (Figura 2.9) mide exclusivamente el coeficiente de extinción a partir de la distorsión que sufre una señal LED modulada en forma cuadrada cuando atraviesa la celda de muestra, consecuencia de las características del instrumento (como la reflectividad de los espejos o la frecuencia del LED) y la presencia de partículas absorbentes y dispersantes [29]. En mediciones realizadas en campo [30], los valores de extinción obtenidos presentaban un nivel bajo de ruido y un pequeño tiempo de respuesta. El instrumento es robusto y capaz de operar y mantener un rendimiento óptimo en condiciones no ideales.

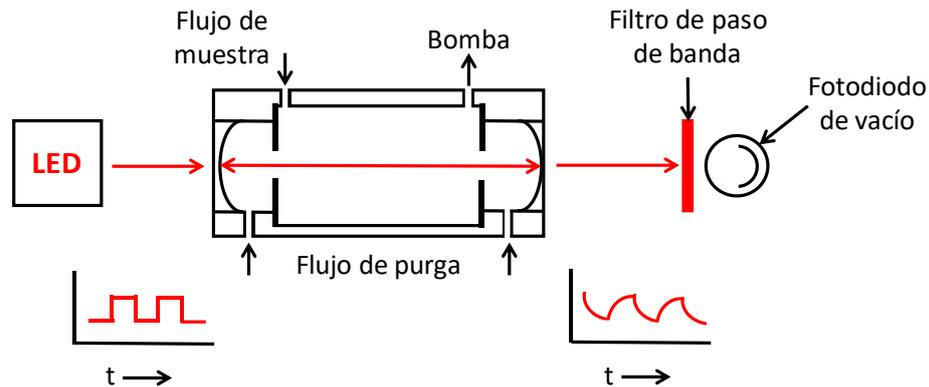


Figura 2.9 Sistema CAPS PMex

Para determinar el albedo de dispersión simple, se pueden realizar por separado la medición de los coeficientes de absorción, dispersión o extinción. Ahora bien, las condiciones de muestreo no son las mismas al tomar las medidas de manera independiente y puede ocasionar errores potenciales en el albedo, ya que es especialmente sensible a las condiciones de temperatura y humedad relativa [9]. Por ello, se han desarrollado diferentes equipos para la medición simultánea en un volumen de muestra determinado, como el extinciómetro fotoacústico (PAX) o el espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PMssa).

El PAX mide simultáneamente la dispersión y absorción de luz empleando un diodo láser modulado. Puede utilizar diferentes longitudes de onda infrarroja como 405 nm, 532 nm y 870 nm, siendo esta última la utilizada para el hollín, ya que la absorción de los gases es baja [31].

El flujo de muestra de aerosol recomendado para el equipo es de 1 NL/min, que se introduce en el PAX mediante una bomba de vacío. Dentro del equipo, el aerosol se divide entre el nefelómetro y el resonador fotoacústico para la medición simultánea de la dispersión y absorción de luz. Estas zonas aparecen indicadas sobre el diagrama de la Figura 2.10 [31].

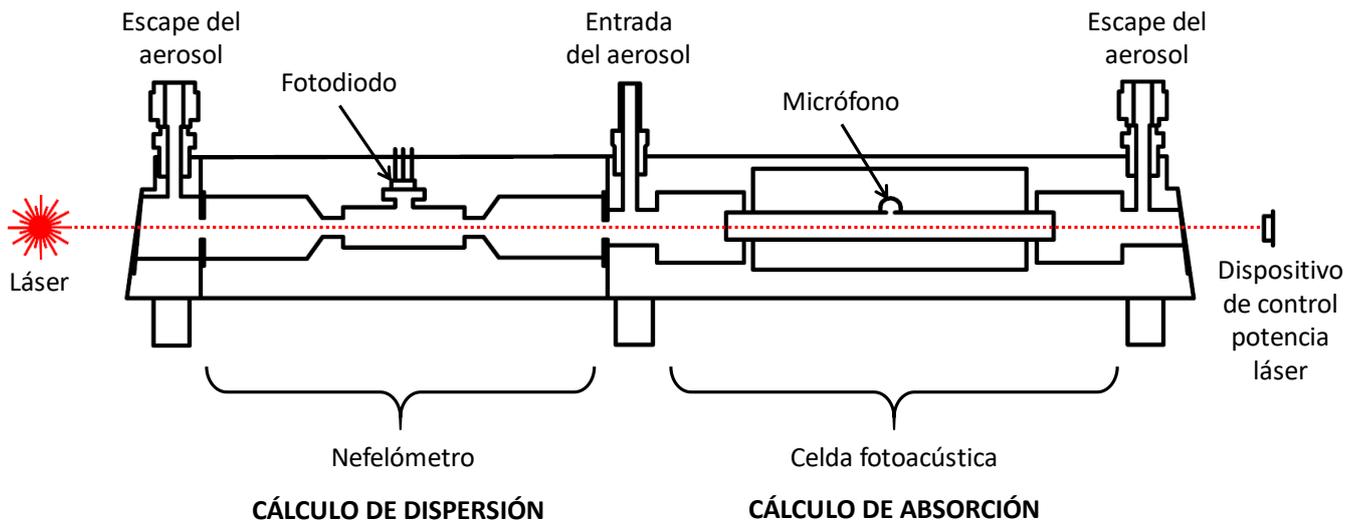


Figura 2.10 Celda del PAX

En la medición de la absorción se emplea la tecnología fotoacústica a tiempo real, donde un láser (modulado a la frecuencia de resonancia de la cámara acústica) se dirige hacia el flujo de muestra. De esta forma, las partículas absorbentes se calientan y transfieren rápidamente el calor al aire circundante, generando periódicamente ondas de presión que son detectadas con un micrófono sensible [31]. En el otro lado de la celda, para determinar el coeficiente de dispersión de la luz, se encuentra un nefelómetro recíproco integrador de gran ángulo. La medida de dispersión se puede tomar para todo tipo de partículas, independientemente de su composición química, el estado de la mezcla o la morfología [31].

Otro equipo que permite la medida simultánea de dispersión y extinción es el CAPS PMssa. Su tecnología se basa en la integración de técnicas de medida comentadas anteriormente, como la nefelometría y la espectroscopía de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS PMex). Además, este instrumento se ha utilizado en los ensayos realizados en este proyecto y se expone en detalle en el Capítulo 3.

CAPÍTULO 3

Espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase

3.1. Descripción del sistema

El espectroscopio de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase (CAPS) PMssa es un instrumento diseñado expresamente con el objetivo de integrar la medición simultánea de la extinción óptica b_{ext} (Mm^{-1}) y la luz dispersada b_{disp} (Mm^{-1}) por partículas contenidas en un aerosol, en un determinado volumen de muestra en tiempo real. La obtención de extinción y dispersión permite determinar el albedo de dispersión simple (ω) como relación entre ambas (explicado en el Apartado 2.3).

Los elementos que componen este sistema CAPS se resumen en dos canales, según la función que realicen en la obtención de los coeficientes de extinción o dispersión (Figura 3.1).

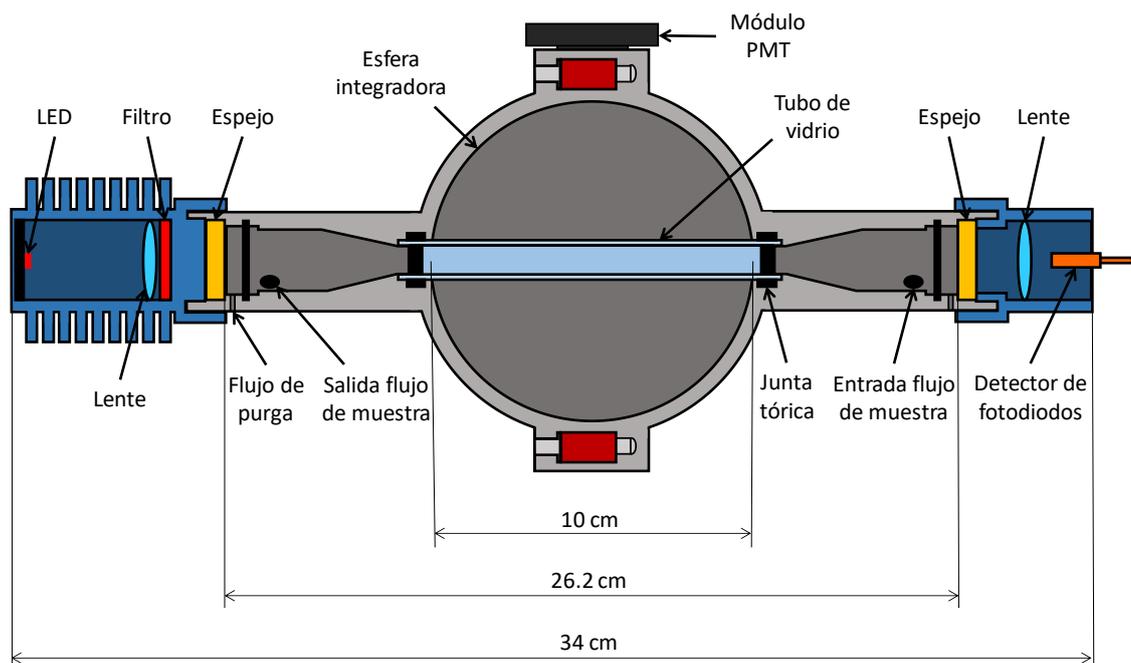


Figura 3.1 Elementos CAPS PMssa

La medida del coeficiente de extinción se realiza usando un LED como fuente de luz, dos espejos de alta reflectividad ($R > 0.9998$), centrados en la longitud de onda del LED para proporcionar una larga trayectoria efectiva [32] y un detector de fotodiodos de vacío. Además, se emplea un filtro óptico de 10 mm de ancho que permite establecer la longitud de onda que incide sobre el flujo [20]. Concretamente, el CAPS PMssa empleado en la realización de este proyecto está configurado para emitir a 660 nm, ya que es una longitud de onda en la que los diferentes agentes químicos presentes en el flujo de escape (como los NO_x o también el H_2O) no tienen una interacción óptica en la absorción de luz, lo que permite determinar con exactitud la extinción correspondiente a las partículas de hollín suspendidas en el aerosol.

El LED emite una luz modulada cuadrada que atraviesa la celda de muestra y es detectada como una forma de onda distorsionada, con un cambio de fase de entre $30\text{-}40^\circ$, de ahí la denominación del espectroscopio [20]. El desfase detectado depende de propiedades fijas del instrumento, como la longitud de la celda, la reflectividad del espejo y la frecuencia de modulación, junto con la presencia de elementos dispersantes o absorbentes, en el caso concreto de este TFM, las partículas de hollín dispersas en el aerosol del escape de un vehículo diésel.

Respecto a la medida del coeficiente de dispersión, el CAPS PMssa actúa como si fuera un nefelómetro, donde las partículas del aerosol de muestra son iluminadas con un haz de luz colimada (el mismo haz que para la extinción) y la luz dispersa resultante es recogida en todos los ángulos por la esfera de integración, siendo registrada por un módulo PMT (fotomultiplicador) en un circuito contador [20]. Como el ordenador sólo puede interpretar señales eléctricas, el módulo PMT convierte los destellos de luz en una corriente de electrones, basándose en el efecto fotoeléctrico [33].

La esfera integradora del CAPS tiene un diámetro de 10 cm en su sección central y se encuentra recubierta por una capa reflectante, impermeable y térmicamente estable, que permite llegar a una eficiencia del 98% en una región desde el ultravioleta al infrarrojo. No obstante, la esfera presenta un error de truncamiento en las aberturas para la entrada y salida del haz de luz, excluyendo la energía dispersada en dichas direcciones (0° y 180°).

Además, a diferencia del haz de luz colimado de los sistemas CRDS (similares al CAPS PMex, pero basado en un láser), la luz del LED no está colimada durante su encendido, esto puede provocar un ruido sustancial en dicha fase. Por ello, se controla el contador de acumulación de señal de dispersión para que sólo funcione cuando el LED permanece apagado. Esto es posible gracias a la cavidad que permite una circulación óptica de varios microsegundos después del apagado del LED. Como una vez apagado el LED la luz es muy colimada, se refleja hacia adelante y hacia atrás entre los espejos del equipo, registrando unos valores de ruido mínimos.

La configuración del CAPS PMssa es físicamente similar a la del CAPS PMex (descrito en el Apartado 2.4), exceptuando la inclusión de la esfera integradora para determinar la dispersión. La distancia entre espejos es de 26.2 cm y la longitud total de la celda de muestra con los componentes ópticos es de 34 cm, permitiendo un volumen activo de aerosol en su interior de 2.5 cm^3 .

La celda consta de dos secciones iguales, mecanizadas y revestidas interiormente en cada hemisferio. Una vez unidas ambas secciones, a través de un tubo de vidrio de 10 mm y sellado con juntas tóricas en cada extremo se puede mantener el flujo de muestra dispersado a lo largo del eje de la celda.

El gas de muestra fluye en el interior de la celda a una presión algo inferior a la atmosférica y con un caudal recomendado de 0.85 NL/min. En los extremos, se encuentran entradas (aberturas de 7 mm) para la purga de gas (con un flujo superior a 0.25 NL/min) para evitar la contaminación de los espejos (Anexo I). El tiempo de respuesta establecido por el equipo es del orden de 1 segundo, aunque modificable por el usuario [20].

3.2. Principio de operación y procesado interno de datos

Como se describe en el apartado previo, el sistema CAPS PMssa mide la extinción de luz empleando un diodo emisor como fuente de luz, una celda que consta de dos espejos de alta reflectividad y un detector de fotodiodos de vacío. No obstante, el principio de funcionamiento de este sistema CAPS es diferente al de un espectroscopio de absorción convencional, ya que mide el tiempo medio de la luz en la celda muestral en vez de la atenuación de la luz, como se determinaba convencionalmente [32].

Si la concentración en partículas en el aerosol aumenta, se produce una disminución del tiempo medio de la luz en la celda de muestra, ya que las partículas se comportan como agentes dispersantes o absorbentes. Dada la alta velocidad de la luz (0.3 m por nanosegundo) y la baja concentración de partículas en el aerosol, se requiere de una larga trayectoria efectiva en la celda de muestra para determinar con precisión el cambio en el tiempo. Los espejos de alta reflectividad son los encargados de proporcionar dicha trayectoria, con órdenes de 1-2 kilómetros. De esta forma, en ausencia de partículas, el tiempo de vida de los fotones dentro de la celda es de varios microsegundos, por lo que es fácilmente medible con precisión.

En equipos basados en la tecnología CAPS, se modula la salida del LED en forma de onda cuadrada y se proyecta en la parte trasera del primer espejo reflectante, con el objetivo de determinar el tiempo promedio de la luz en la celda de muestra. De esta forma, el haz de luz atraviesa la celda y es detectada como una onda distorsionada, caracterizada por un cambio de fase respecto a la original (Figura 3.2) [32].

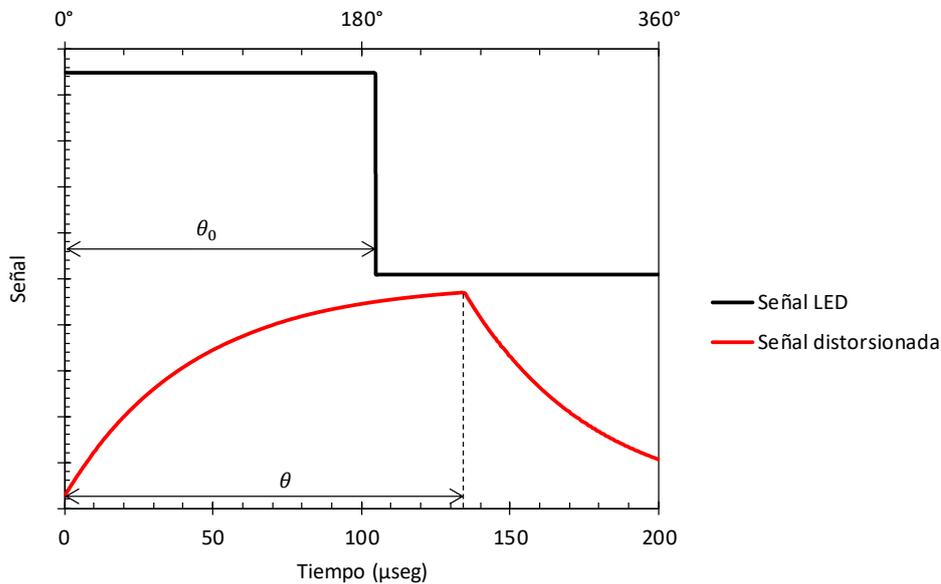


Figura 3.2 Señal emitida por el LED (negra) y señal que llega al fotodiodo (roja)

Como se comenta en el Apartado 3.1, el cambio de fase (θ) en la señal detectada se debe a propiedades fijas del instrumento (θ_0), como son la longitud de celda (L), la reflectividad de los espejos (R), la frecuencia de modulación (f) y las pérdidas causadas por la presencia de dispersores y absorbentes en el camino óptico [34]. Todo ello queda recogido en las siguientes expresiones (3.1 y 3.2).

$$\cot\theta = \cot\theta_0 + \frac{c}{2\pi f} \sum_i b_{ext} \quad (3.1)$$

donde

$$\cot\theta_0 = \frac{c}{2\pi f L} (1 - R) \quad (3.2)$$

siendo c la velocidad de la luz y b_{ext} la extinción absoluta.

Si se concreta la expresión 3.1 para el equipo empleado en este TFM, considerando la frecuencia de modulación como $4.54 \cdot 10^{14}$ Hz, la longitud de la celda de 26.2 cm, la velocidad de la luz como $3 \cdot 10^8$ m/s y la reflectividad de los espejos de 0.9998, se obtiene la expresión que se recoge a continuación (3.3)

$$b_{ext} = (\cot\theta - 8 \cdot 10^{-11}) \cdot 1.05 \cdot 10^7 \quad (3.3)$$

En la medida de dispersión el sistema CAPS PMssa funciona como un nefelómetro, donde la luz dispersada por las partículas es proporcional a la potencia circulante dentro de la cavidad óptica para un instante dado. En la Figura 3.3 se muestra la potencia circulante en la celda muestral en función del tiempo, para una frecuencia de modulación fija y con una tasa de decaimiento k , proporcional a la pérdida óptica total en el sistema z (3.4) [20].

$$k = (2\pi f) \cot\theta = c \cdot z \quad (3.4)$$

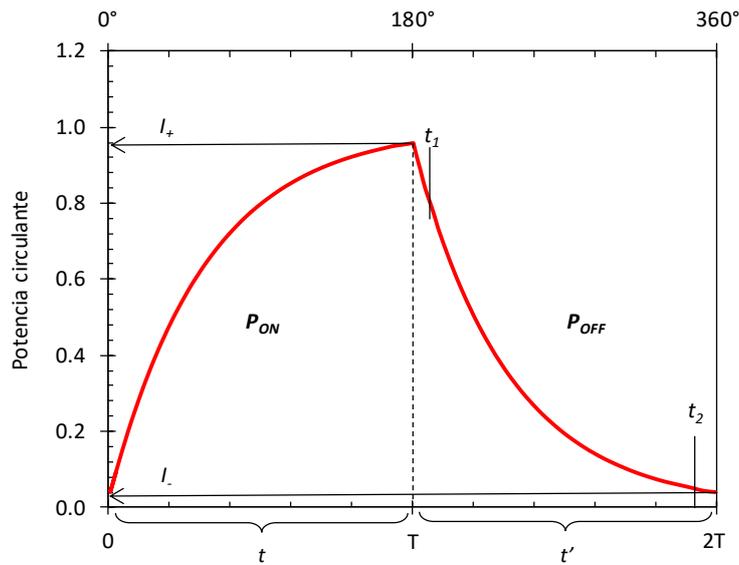


Figura 3.3 Integración de la señal con el LED apagado

Las intensidades I_+ y I_- representan los valores máximos y mínimos de potencia circulante, respectivamente. El tiempo t es el medido desde el encendido del LED hasta el tiempo T mientras que t' abarca desde el apagado del LED en T hasta el tiempo $2T$. Empleando las expresiones 3.4 y 3.5 resulta sencillo determinar I_+ y I_- .

$$I_+ = \frac{I_0}{(1 + e^{-kt})} \quad (3.5)$$

$$I_- = \frac{I_0 e^{-kt}}{(1 + e^{-kt})} \quad (3.6)$$

sabiendo que la suma de las intensidades máximas y mínimas es equivalente al límite de potencia en un ciclo de encendido infinitamente largo I_0 .

$$I_+ + I_- = I_0 \quad (3.7)$$

Por simetría en la forma de la onda emitida por el LED, se puede expresar la intensidad media I_{med} del ciclo entero como la media entre las intensidades máximas y mínimas (3.8).

$$I_{med} = \frac{I_+ + I_-}{2} = \frac{I_0}{2} \quad (3.8)$$

Para normalizar la dispersión medida, se requiere integrar bajo la curva durante la fase de apagado del LED (donde la luz es altamente colimada). Sin embargo, el equipo sólo registra la potencia circulante sobre la medición de todo el ciclo ($P_{ON} + P_{OFF}$) por lo que hay que determinar qué fracción corresponde a la fase con el LED apagado empleado la información experimental. A partir de la Figura 3.3 se definen las siguientes expresiones siguientes (3.9 y 3.10).

$$P_{ON} = I_- e^{-kt} + I_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3.9)$$

$$P_{OFF} = I_+ e^{-kt'} \quad (3.10)$$

donde P es la potencia circulante, ON y OFF hacen referencia al estado del LED en las dos partes del ciclo de medición.

Cabe destacar que el módulo PMT no detecta la luz dispersa de manera exacta entre el periodo de tiempo de T a $2T$, sino desde el tiempo t_1 a t_2 (Figura 3.3). Los tiempos de medición no se corresponden a puntos finales del accionamiento del LED por cuestiones prácticas. Por una parte, se debe dejar algo de tiempo después del final del accionamiento eléctrico del LED en T para que los portadores (huecos y electrones inyectados en la unión p-n [35]) se

recombinen y de esta manera dejen de emitir luz. Por otra parte, se debe dejar algo de tiempo para que se desactive el contador de fotones antes que el LED empiece a emitir nuevamente. De esta forma, la tasa promedio de fotones detectados, S , es proporcional al coeficiente de dispersión b_{disp} y a la potencia media circulante entre t_1 y t_2 :

$$S = b_{disp} \frac{C}{t} \int_{t_1}^{t_2} I_+ e^{kt'} dt' \quad (3.11)$$

que puede expresarse también como

$$S = b_{disp} \frac{C}{kt} \frac{I_0}{(1 + e^{-kT})} [e^{-kt_1} - e^{-kt_2}] \quad (3.12)$$

donde C es una constante función de parámetros como la eficiencia del PMT y la fracción de luz dispersada que alcanza el PMT después de su reflexión en las paredes de la esfera integradora. Despejando el coeficiente de dispersión b_{disp} de la expresión 3.12 se obtiene:

$$b_{disp} = C \left[\frac{Skt}{I_{med}} \right] \left[\frac{1 + e^{-kt}}{e^{-kt_1} - e^{-kt_2}} \right] \quad (3.13)$$

De esta manera, el coeficiente de dispersión queda expresado en función de factores conocidos como la tasa promedio de fotones detectados (S) y la intensidad media del ciclo (I_{med}), además de la tasa de decaimiento (k) y un factor de corrección adimensional (C) para un periodo comprendido entre el encendido y apagado del contador (t_1 y t_2 , respectivamente). A la hora de emplear la expresión 3.13 de manera práctica, se suelen tomar para el segundo corchete (que corrige que el periodo de conteo no corresponda exactamente con el apagado del LED) valores <1.05 [20].

Más allá del fundamento teórico detrás de las medidas obtenidas por el equipo, hay una cadena de procesamiento de datos aplicada por el *firmware* (soporte lógico inalterable) del sistema CAPS PMssa, que permite la obtención de los coeficientes mencionados a partir de las lecturas del fotodiodo y las señales del PMT (Figura 3.4). Para ello, el equipo dispone de dos modos de funcionamiento en la toma de datos, que son las mediciones de muestra y el cálculo de la línea base. Las mediciones de muestra y línea base se obtienen empleando una válvula de tres vías, que lleva el aire muestreado a la cavidad óptica o a través de un filtro que elimina todas las partículas [1].

El *firmware* del equipo permite configurar que las mediciones de línea base sean automáticas, para una frecuencia y duración establecidas por el usuario. En el canal de extinción, se les sustrae a las medidas de muestra y línea base un factor constante, que se aplica para compensar la extinción debida a la dispersión de luz de Rayleigh en el gas portador del

aerosol. El coeficiente restado depende de la temperatura y la presión a la que se toman las medidas.

Las señales de dispersión sólo son contabilizadas con el LED apagado, para minimizar la luz dispersada en las superficies interiores del instrumento. Por ello, la intensidad media de luz en la fase de apagado del LED es la que se debe tener en cuenta para el cálculo de la dispersión, representada en la Figura 3.4 con línea de puntos.

Una vez realizadas las operaciones previas sobre los datos, se determinan los coeficientes de extinción sin corregir ($b_{ext,sincor}$) y de dispersión sin calibrar ($b_{disp,sincal}$) como diferencia entre las medidas en el modo muestra ($b_{ext,mu}$ y $b_{disp,mu}$) y las medidas interpoladas del modo línea base ($b_{ext,lb}$ y $b_{disp,lb}$). Por defecto, el *firmware* del equipo al realizar la interpolación considera una función escalón, es decir, que el valor medio leído durante la realización de una línea base permanece constante hasta que es remplazado por la lectura de la siguiente línea base. No obstante, el usuario puede aplicar otros métodos personalizados de interpolación (lineal o cúbica, por ejemplo) [1].

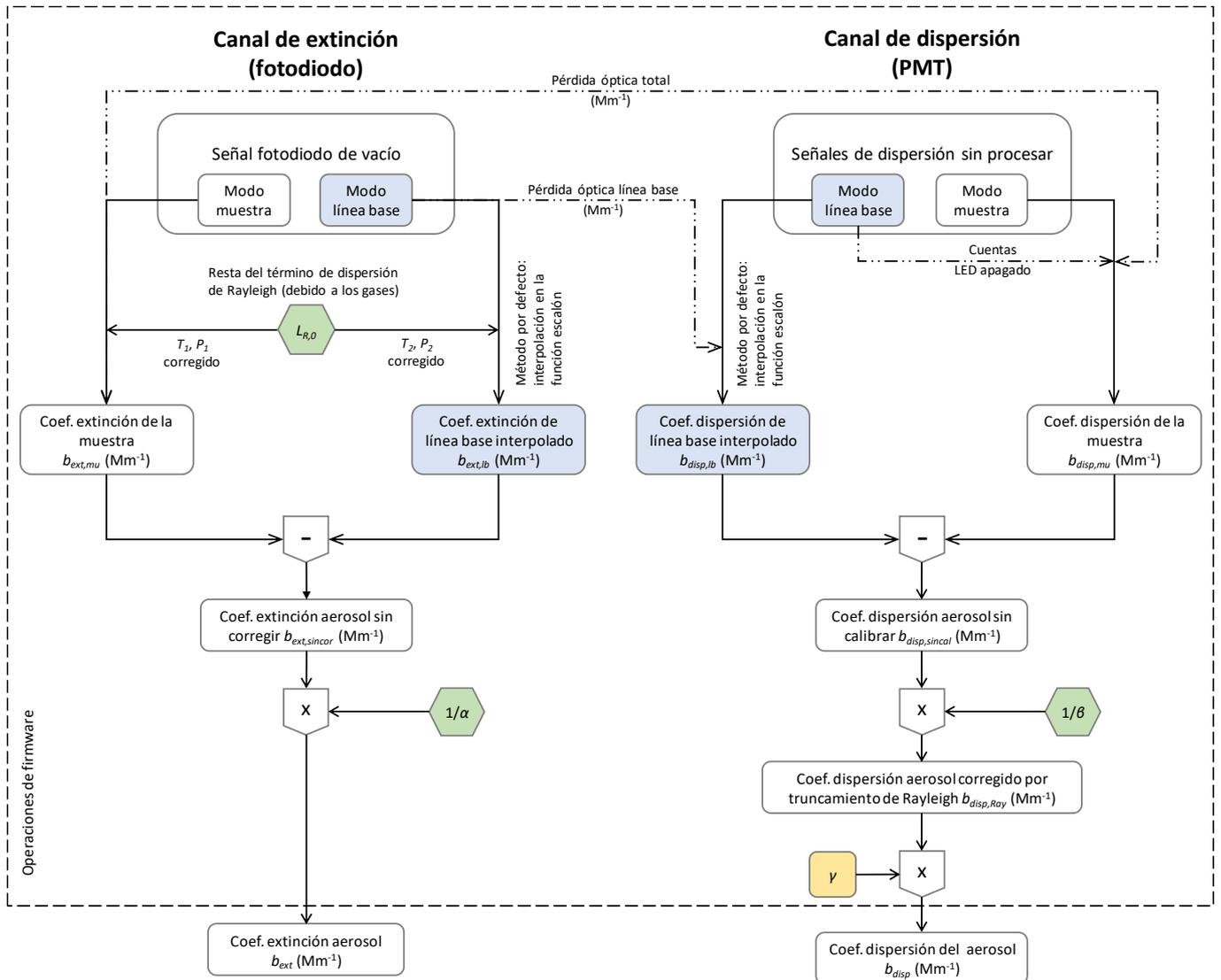
Posteriormente a la sustracción de la línea base, se aplica un factor de corrección a la extinción (el factor de corrección geométrica, α) y dos factores a la dispersión (de calibración cruzada, β , y truncamiento, γ) para obtener los coeficientes de extinción y dispersión del aerosol calibrados y corregidos (b_{ext} y b_{disp}). Los factores α y β se aplican automáticamente por el equipo mientras que, el valor γ , debe ser aplicado manualmente por el usuario en el procesamiento de datos. A continuación, se explican brevemente los factores de corrección mencionados:

- Factor de corrección geométrica (α). Los flujos de purga que protegen los espejos del equipo acortan la longitud de la trayectoria óptica efectiva de la cavidad y pueden diluir ligeramente el flujo de muestra. Por ello, se aplica un factor de corrección a los coeficientes de extinción medidos, para considerar los efectos descritos. Se puede determinar con una calibración externa, es decir, comparando los valores obtenidos por el CAPS PMssa con otros calculados de forma independiente.
- Factor de calibración cruzada (β). Permite obtener un coeficiente de dispersión absoluto a partir de la señal de dispersión medida por el módulo PMT del sistema. Este factor se puede determinar con una calibración cruzada entre el coeficiente de dispersión no calibrado ($b_{disp,sincal}$) y la extinción medida por el otro canal (b_{ext}).
- Factor de corrección del truncamiento (γ). Se aplica al $b_{disp,Ray}$ para compensar la luz dispersa en las aberturas a la entrada y salida de la esfera integradora y que no es medida por restricciones geométricas. Depende tanto de las propiedades del equipo como de la distribución angular de la luz dispersada [1].

Conocido lo anterior, el coeficiente de absorción del aerosol se puede obtener a partir de la expresión 3.14.

$$b_{abs} = b_{ext} - b_{disp} \tag{3.14}$$

$$= \frac{1}{\alpha} \cdot (b_{ext,mu} - b_{ext,lb}) - \frac{\gamma}{\beta} \cdot (b_{disp,mu} - b_{disp,lb})$$



- Cantidad variable
- Cantidad variable medida durante el modo línea base libre de partículas
- Constante fija almacenada en la salida de datos del firmware
- Variable aplicada por el usuario (no almacenada en el firmware)

Lista de símbolos	
$L_{R,0}$ – Término de corrección de la dispersión de Rayleigh debido a gases en STP (valores referencia de 27.6 Mm^{-1} a 450 nm, 6.2 Mm^{-1} a 630 nm y 3.0 Mm^{-1} a 780 nm)	α – Factor geométrico de corrección por los flujos de purga sobre los espejos
	β – Factor de calibración cruzada en la dispersión
	γ – Factor de corrección del truncamiento

Figura 3.4 Cadena de procesamiento de datos en el CAPS PMssa

3.3. Software

El equipo consta de un módem RS-232 para conectar el CAPS PMssa a un ordenador portátil y así poder monitorizar el funcionamiento del mismo. El ordenador está configurado con el software de adquisición de datos CAPS-DAQ que registra automáticamente los datos y los almacena en una carpeta ubicada en el directorio seleccionado por el usuario.

Una vez iniciado el programa CAPS-DAQ se revisa la configuración por defecto del sistema. El modo predeterminado establece:

- Periodo de muestreo → 1 segundo
- Marca de tiempo → Igor
- Delimitador de datos → coma

Para el tiempo de muestreo, se pueden establecer valores enteros. Además, se recomiendan periodos de muestra inferiores a 30 segundos para obtener resultados precisos. Los datos adquiridos se pueden promediar después de la medición.

La marca de tiempo consiste en la hora actual en la que ocurre un evento, registrado por el ordenador. Se pueden distinguir dos lecturas diferentes en los archivos de datos, por un lado, la que proporciona el propio equipo y por otro, el que aporta el software de adquisición.

Respecto al delimitador de datos, se proporcionan otras opciones aparte de la coma, como son el espacio y la tabulación.

El software está configurado para poder realizar líneas base de forma automática. El flujo de muestra, compuesto de aire y partículas, fluye normalmente sin obstáculos a la celda de medición. Sin embargo, cuando se ejecuta la línea base, se conmuta una válvula de tres vías para hacer que el flujo de muestra pase a través de un filtro, que retira todas las partículas. Después de haber tomado la referencia del aire limpio, la válvula vuelve a su posición inicial y el flujo no vuelve a pasar por el filtro a menos que se ejecute nuevamente la línea base.

El programa CAPS-DAQ está configurado por defecto para realizar las líneas base de manera automática, donde se puede indicar la hora de inicio y el periodo entre las mismas. Se debe tener en cuenta que cuanto más tiempo dure la medición de líneas base y más corto sea el intervalo entre ellas, el tiempo de medición real será menor. Por ello, se recomienda establecer la línea base para intervalos de 15-30 minutos para obtener una mejor precisión. Si las condiciones del ensayo son de una elevada extinción, este periodo de tiempo puede alargarse considerablemente.

En la interfaz del software CAPS-DAQ (Figura 3.5), además de la información ya comentada, se representa gráficamente los valores de extinción y dispersión obtenidos a tiempo real por el CAPS mientras que, a su izquierda, se ajustan ciertos parámetros del ensayo, como la toma de datos, el periodo de muestreo, el directorio donde se graban la información obtenida, la configuración del equipo o la última lectura tomada.

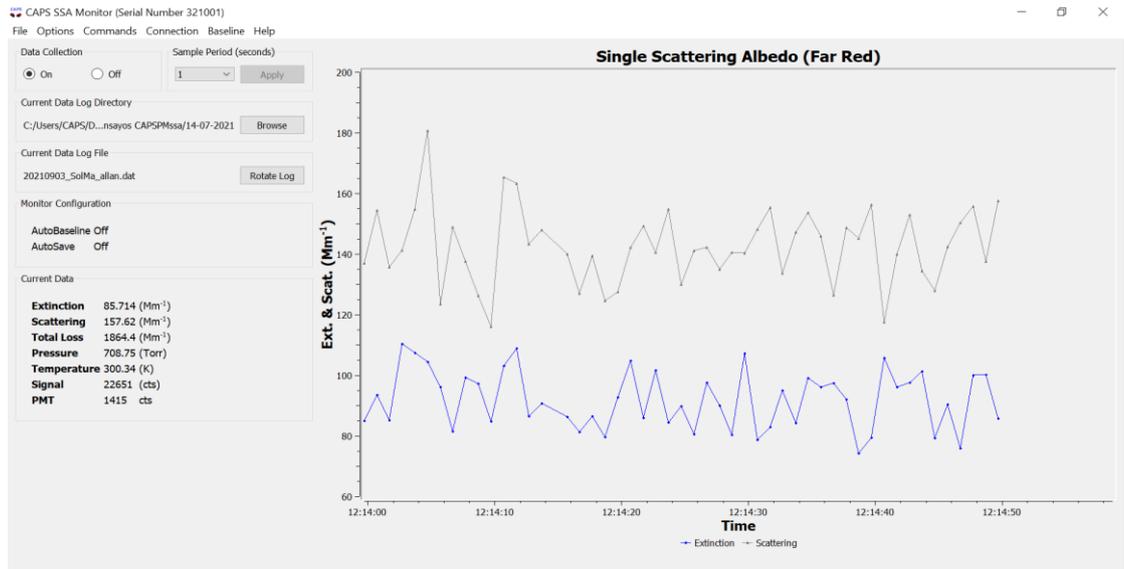


Figura 3.5 Interfaz CAPS-DAQ

No obstante, la última lectura tomada por el equipo aparece reflejada en la pantalla del mismo (Figura 3.6), donde se muestra la medida de extinción (*EXT*), dispersión (*SCAT*), el albedo de dispersión simple (*SSA*), el periodo con el que se ha promediado los resultados de *SSA*, la pérdida óptica total en el sistema (*Loss*), junto con la presión y temperatura a la que se realiza el ensayo.



Figura 3.6 Sistema CAPS PMssa

3.4. Integración del CAPS en la instalación experimental

3.4.1. Introducción

Los ensayos realizados, tal y como se detalla en el Capítulo 4, pretenden determinar las propiedades ópticas de diferentes flujos de muestra correspondientes al funcionamiento en régimen estacionario. Sin embargo, no se puede conectar el CAPS PMssa directamente a la salida del escape ya que el equipo puede llegar a saturar, ensuciándose y colmatando filtros. Además, el caudal de escape es siempre más alto que el límite del sistema CAPS.

A continuación, se recogen las condiciones óptimas de medida del CAPS y sus especificaciones físicas (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3) [32].

Tabla 3.1 Especificaciones de medición

Especificaciones de medición	
Rango de medida	0-1000 Mm ⁻¹
Resolución	0.1 Mm ⁻¹
Precisión (2σ, 1s)	< 3 Mm ⁻¹ (en los canales de extinción y dispersión)
Tiempo de respuesta	< 2 segundos
Desviación de línea base	Línea base automatizada proporcionada
Deriva de tramo	Despreciable

Tabla 3.2 Especificaciones físicas

Especificaciones físicas del equipo	
Tasa de flujo de muestra	0.85 L/min
Flujo de purga	Proporcionado internamente
Presión de la celda	Ambiente
Temperatura de la celda	~ 5°C sobre la ambiente

Tabla 3.3 Condiciones de operación

Condiciones de operación recomendadas	
Temperatura	5-35° C
Humedad relativa	0-90 %

Para garantizar que las partículas lleguen al equipo en las condiciones indicadas por el fabricante, se dispone en la instalación experimental de un banco de rodillos, los equipos MEXA y OBS, el Peugeot 3008, el doble dilutor, el SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) y el CAPS PMssa. En los siguientes apartados se detallan cada uno de ellos.

3.4.2. Banco de rodillos

El banco de ensayos permite simular la circulación de un vehículo a distintas velocidades, sin necesidad de desmontar el motor [36]. Suele estar formado por uno o varios rodillos de un material resistente a la rodadura, sobre los que descansan las ruedas motrices del vehículo. Concretamente, la instalación empleada en este proyecto consta de un único rodillo de hormigón.

El rodillo, a su vez, se encuentra unido a un dinamómetro que absorbe la energía generada por las ruedas motrices durante su funcionamiento. Además, simula la resistencia aerodinámica generada por la carrocería en una situación de circulación real y las resistencias mecánicas a la rodadura producidas por el conjunto de transmisión y las ruedas del vehículo.

Para monitorizar las fuerzas simuladas, se dispone de las mediciones de un tacómetro, para la velocidad tangencial del rodillo, y una celda de carga, que determina la fuerza ejercida entre la rueda y el rodillo.

De igual manera, para realizar los ensayos se requiere de la inmovilización total del vehículo, por lo que se anclan las ruedas no motrices al suelo empleando unas zapatas atornilladas sobre unos raíles. En la Figura 3.7 se muestra el anclaje realizado en los ensayos y las ruedas motrices alineadas sobre los rodillos.



Figura 3.7 Vehículo situado sobre los rodillos y anclado

Por último, se sitúa una soplante de viento enfrente del vehículo, que suministra el aire necesario para refrigerar el motor, el sistema de escape y los neumáticos. La velocidad del flujo incidente en el vehículo debe ser igual a la de circulación del mismo, permitiendo un error de ± 5 km/h para velocidades inferiores a 50 km/h y de ± 10 para velocidades superiores, de acuerdo con la normativa de homologación de vehículos [37].

3.4.3. MEXA - ONE

El equipo que se ha empleado para medir los agentes químicos presentes en los gases de escape es el MEXA-ONE (Figura 3.8), que cumple con los requisitos impuestos por el reglamento n°15 del UNECE [38]. El equipo se compone de dos *racks* diferentes, el MEXA-ONE-C1 y el OVN-25H, diseñados para permanecer aislados de perturbaciones que se puedan generar por vibraciones, interferencias electromagnéticas y temperaturas, entre otros.



Figura 3.8 MEXA-ONE

El MEXA-ONE-C1 consta de diferentes celdas que miden el CO, CO₂ y NO_x en frío y en base seca, tras eliminar el agua presente en el gas de escape. Para la medida de CO y CO₂ se utiliza el principio de infrarrojos no dispersivos (NDIR) mientras que los NO_x se determinan con un detector de quimioluminiscencia (CLD). El otro rack, el OVN-25H se emplea en las medidas de NO y THC y, a diferencia del MEXA-ONE-C1, las realiza en base húmeda.

Los compuestos químicos medidos en este proyecto se muestran en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Compuestos medidos con el MEXA-ONE

Rack	Compuesto químico	Rango de medida	Principio de medición	Precisión
MEXA-ONE-C1	CO (L)	0-5000 ppm	NDIR	±25 ppm CO
	CO (H)	0-12 %v/v	NDIR	±0.06%v/v CO
	CO ₂	0-20 %v/v	NDIR	±0.1%v/v CO ₂
	NO _x	0-500 ppm 0-5000 ppm	CLD	±5 ppm NO _x
OVN-25H	NO	0-500 ppm 0-5000 ppm	CLD	±5 ppm NO
	THC	0-500 ppmC 0-5000 ppmC	FID	±15 ppm HC

3.4.4. OBS

EL OBS 1000 series de la marca Horiba permite realizar medidas de manera simultánea a las realizadas por el MEXA, pero en un punto de muestreo diferente. El equipo se compone por diferentes módulos, como el analizador AMLUK FID 2010 μP , MEXA 720 NO_x y MEXA 1170 HNDIR, mostrados en la Figura 3.9 en ese mismo orden (desde arriba hasta abajo).



Figura 3.9 Equipo OBS

Este equipo se suele emplear para la medición de compuestos químicos como el CO , CO_2 , HC y NO_x presentes en los gases de escape (de manera análoga al MEXA). Sin embargo, el objetivo de su utilización en este proyecto se centra en determinar el factor Lambda (AFR) y las condiciones de los gases emitidos, como su temperatura, presión o el caudal de los mismos mediante un tubo Pitot [39]. Este dispositivo tiene un rango de medida entre 0 y $4.5 \text{ m}^3/\text{min}$ y una precisión de $\pm 2.5 \%$.



Figura 3.10 Punto de muestreo del OBS

3.4.5. Peugeot 3008

El vehículo empleado para la realización del proyecto ha sido el Peugeot 3008 1.6 blueHDi, con un sistema de postratamiento de emisiones compuesto por un catalizador de oxidación diésel (DOC), un sistema de reducción catalítica selectiva (SCR) y filtro de partículas diésel (DPF), que le permiten cumplir la normativa Euro 6b, vigente en el momento de su adquisición (2017).

Este vehículo es propulsado por un motor de encendido por compresión de inyección directa, empleando un sistema common-rail capaz de llegar a los 1800 bares de presión máxima. Además, emplea un motor de cuatro tiempos y cuatro cilindros, con una cilindrada de 1560 cm³ y que alcanza 88 kW de potencia máxima, con un par de 300 Nm.

Toda esta información se complementa con la ficha técnica del vehículo adjunta [40] (Tabla 3.5)

Tabla 3.5 Especificaciones del Peugeot 3008 1.6 blueHDi

Ficha técnica del vehículo	
Motor	DV6 FC 1.6 blueHDi
Normativa de emisiones	Euro 6b
Sistema de postratamiento de emisiones	DOC+SCR+DPF
Recirculación de Gases de Escape (EGR)	EGR alta presión refrigerada
Unidad de Control Electrónico (ECU)	Bosch EDC17 C60
Aceite lubricante	5W30
Posición del motor	Delantera Transversal
Número de cilindros	4
Configuración de cilindros	En línea
Cilindrada	1560 cm ³
Diámetro de cilindro	75 mm
Carrera	88.3 mm
Orden de encendido	1-3-4-2
Relación de compresión	17:1
Potencia máxima	88 kW a 3500 rpm
Par máximo	300 Nm a 1750 rpm
Sistema de inyección	Common-Rail hasta 1800 bar
Tipo de inyector	Piezoeléctrico
Bomba de alta presión	Bosch CP 4.1
Mecanismo de las válvulas	1 árbol de levas en cabeza (SOHC)
Número de válvulas por cilindro	2
Alimentación de aire	Turbocompresor de geometría variable (VGT)

3.4.6. Dilutores

Concretamente, se emplea un sistema de doble dilución compuesto por dos dilutores de la empresa Dekati (Figura 3.11). El principio de funcionamiento de los dilutores se basa en el efecto Venturi, donde el aire presurizado (limpio y seco) circula hasta el eyector. Una vez llega a esta cavidad, se acelera e induce una bajada de presión. De esta forma, se introducen los gases de escape en el interior del dilutor, mezclándose con el aire de dilución y dando como resultado una mezcla homogénea de gases y partículas.

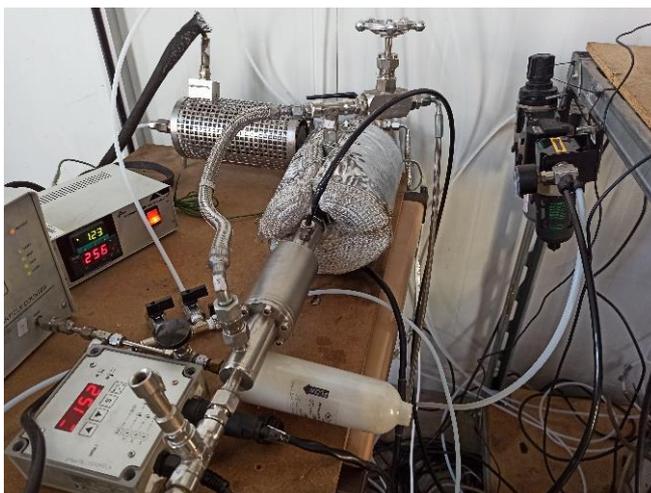


Figura 3.11 Doble dilutor

El grado de dilución del sistema no se puede ajustar, puede verse modificado por la temperatura y presión entrada del gas de muestra, la presión del aire de dilución y la presión de salida. Con el objetivo de conseguir un mayor grado de dilución, se disponen los dos dilutores en serie, consiguiendo un grado de dilución de 64:1 frente a los 8:1 que poseen individualmente.

Al disponer los dilutores en serie, se coloca una manta térmica en el primer dilutor para elevar la temperatura en este punto y evitar la zona de condensación del aerosol [41]. En la Tabla 3.6 se muestran las especificaciones técnicas de cada uno de los dilutores.

Tabla 3.6 Especificaciones técnicas dilutores

Especificaciones técnicas	
Entrada de flujo de muestra	7 L/min
Salida de flujo de dilución	60 L/min
Grado de dilución	8:1 aprox.
Presión del aire de dilución	2 bar
Temperatura de trabajo	0-450 °C
Peso	2.8 kg
Longitud total	360 mm
Diámetro máximo	120 mm
Entrada, salida y gases de escape	12 mm
Aire de dilución	8 mm
Material	AISI 316
Juntas	Copper

3.4.7. SMPS

Es un equipo de medida de distribuciones de tamaños de partículas, capaz de clasificar las partículas de un flujo diluido por tamaños y contarlas posteriormente. Consta de un impactador, un neutralizador, el DMA (*Differential Mobility Analyzer*) y el CPC (*Condensation Particle Counter*) (Figura 3.12).



Figura 3.12 SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*)

El aerosol pasa en primer lugar por el impactador, donde se limita el tamaño de partícula, para evitar que las grandes puedan llegar a saturar y obstruir el sistema. El impactador empleado en los ensayos ha sido el de diámetro de orificio 0.0508 cm y D50 (diámetro para el cual se eliminan 50% de las partículas) de 470 nm.

Posteriormente, el flujo de escape diluido sigue por el neutralizador (o cargador bipolar) que asigna cargas a las partículas, tanto positivas como negativas, con un valor en conjunto neutro. De esta forma se obtiene una distribución de carga conocida en el gas de muestra.

Una vez el flujo de muestra diluido se carga, pasa por el DMA para clasificar las partículas por la carga eléctrica que tengan asignada. Este equipo se compone de dos tubos concéntricos, por los cuales pasan el flujo de muestra y el flujo de *sheath*, que ayuda a arrastrar las partículas cuyo tamaño no sea adecuado.

El tubo interior tiene potencial negativo y el exterior a tierra. Si se aplica potencial en el cilindro interior las partículas negativas son atraídas y las positivas repelidas, describiendo una trayectoria curvilínea más o menos pronunciada según su peso. Sólo las partículas de un determinado tamaño consiguen pasar por un orificio del DMA para cada potencial, por lo que cada potencial clasifica las partículas para un determinado tamaño.

Por último, las partículas una vez clasificadas son llevadas al CPC para su conteo, donde se hacen pasar por un haz de luz procedente de diodos láser. La radiación electromagnética es dispersada e incide (mediante el uso de lentes) en fotodetectores, que la convierten en pulsos eléctricos. Con frecuencia de los pulsos eléctricos se determina la concentración [41].

A continuación, se recogen las características técnicas del equipo (Tabla 3.7).

Tabla 3.7 Características técnicas del SPMS

Especificaciones técnicas	
Rango de tamaño de partículas	0.01-1 μm
Concentración de partículas	1-10 ⁷ #/cm ³
Tiempo de medida	60-600
Resolución (canales de medida totales)	Hasta 162
Canales por década	4, 8, 16, 32 o 64
Analizador de movilidad diferencial	3081 Long DMA
Contador de partículas por condensación	CPC 3010-S

3.4.8. CAPS PMssa

El sistema CAPS PMssa es instrumento comercializado recientemente que mide el *Single Scattering Albedo* (ω) del aerosol con alta precisión. Las mediciones los coeficientes de extinción y dispersión permiten el cálculo de la absorción como diferencia de ambas. La descripción del equipo se recoge con detalle en el Apartado 3.1. En la Figura 3.13 se muestran los componentes que forman el equipo empleado en los ensayos.

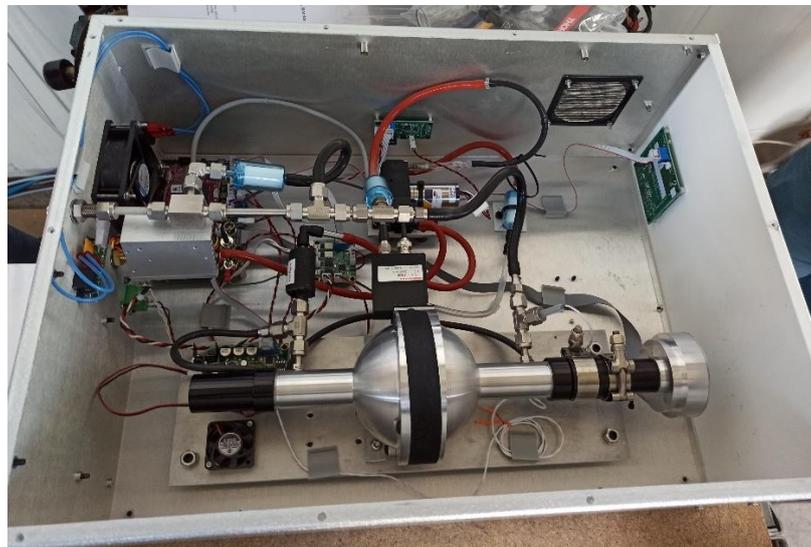


Figura 3.13 Sistema CAPS PMssa

3.4.9. Disposición de los equipos

En la Figura 3.14 se muestra cómo el sistema CAPS PM_{ss}a se integra en la instalación experimental utilizada.

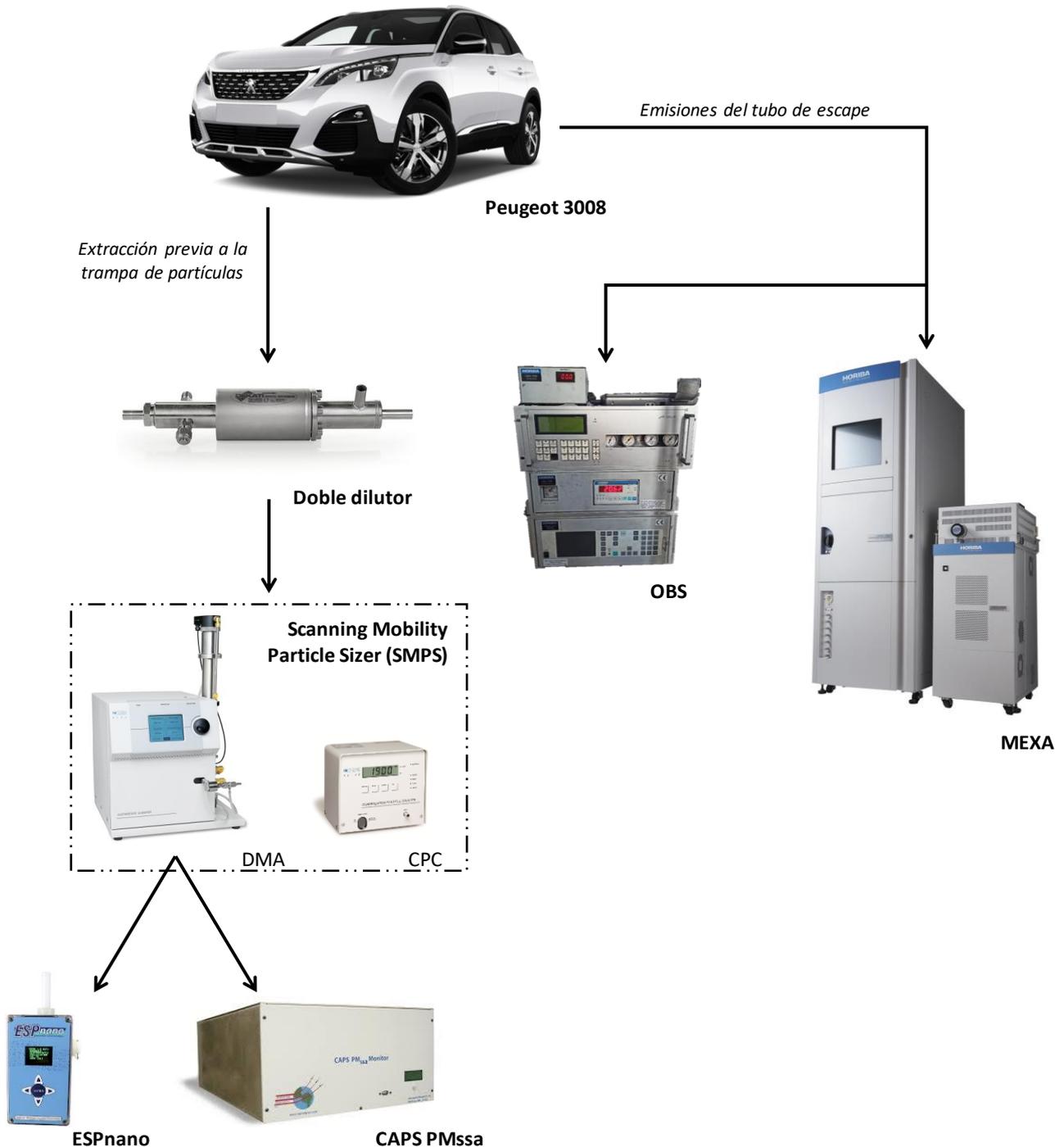


Figura 3.14 Integración del CAPS en la instalación experimental

El vehículo empleado, el Peugeot 3008, permanece anclado en el banco de rodillos para simular la circulación a distintas velocidades en régimen estacionario. No obstante, el CAPS no puede recibir directamente esas emisiones por lo que necesita una etapa de dilución previa,

empleándose el doble dilutor. El grado de dilución al que se somete el escape es de 64:1 [41], adecuándolo a la tasa indicada por el fabricante (Tabla 3.6).

Como el aerosol de cualquier máquina térmica contiene partículas con una distribución variable, es necesario clasificarlo por tamaños. Por ello, se hace circular el flujo de muestra (una vez diluido) a través del SMPS y, concretamente, por el DMA para que lleve a cabo el filtrado. Cabe destacar que, de los dos equipos que componen el SMPS, para la medición con CAPS sólo se emplea el DMA, que actúa como clasificador por tamaños. El CPC no se emplea ya que su función es el conteo de las partículas y en este caso no se persigue obtener la distribución total del aerosol.

Una vez filtrado, el aerosol fluye desde el DMA hacia el CAPS PM_{ss} o el ESP_{nano}, dependiendo de las medidas que se quieran obtener. Si el flujo de muestra llega al CAPS PM_{ss}, se somete a distintos procesos (descritos en el Apartado 3.2) para determinar los coeficientes de extinción y dispersión mientras que, si se conecta al ESP_{nano}, se toman muestras que son analizadas posteriormente por técnicas microanalíticas como microscopía electrónica de transmisión (TEM) [42].

Por otra parte, el MEXA y el OBS permanecen conectados directamente al escape del vehículo con el fin de determinar tanto las emisiones contaminantes como el gasto másico del mismo.

3.5. Protocolo de medidas

En el presente apartado se establecen una serie de directrices seguidas al preparar la instalación experimental para realizar los ensayos. El protocolo comprende desde la puesta en marcha de la instalación hasta el apagado de la misma, pasando por la configuración de los equipos que la componen. A continuación, se recogen las diferentes fases del ensayo.

Preparación del vehículo

- El flujo de muestra se extrae del vehículo mediante una sonda, por lo que se emplea un elevador de tijeras para realizar la conexión por debajo del vehículo.
- Se conecta la sonda de muestra justo después del catalizador de oxidación diésel (DOC) y previamente al paso del flujo por la trampa de partículas, para garantizar una cantidad significativa de partículas a estudiar. La conexión realizada se muestra en la Figura 3.15.



Figura 3.15 Conexión para extraer el flujo de muestra

- El exceso de flujo es devuelto mediante otra sonda conectada directamente al escape.
- Por último, se posiciona el vehículo encima de los rodillos con las ruedas perfectamente alineadas y se realiza el anclaje del mismo.

Preparación del doble dilutor:

- En primer lugar, se debe conectar a una toma de aire comprimido, que se usa como aire de dilución que se mezcla con el flujo de muestra. El propio equipo ya tiene su fase de filtrado (por si el aire comprimido viniera con alguna impureza) y de regulación de presión a los 2 bares que necesita el equipo (Figura 3.11).
- Se enciende la resistencia eléctrica para calentar la sonda de muestreo, para evitar la condensación de hidrocarburos y derivados.
- Se activa el controlador del calentador de aire con la temperatura de consigna de 150 °C. Para modificar la temperatura de trabajo se debe pulsar el * (manteniéndolo pulsado) y emplear las flechas (↑↓) para ajustar al valor deseado. El *display* de arriba se

corresponde con la temperatura a la que sale el aire del dilutor y el de abajo con la temperatura de la protección del sobrecalentamiento. El controlador debe estar siempre entre un rango de 0-450 °C por recomendación del fabricante [41].

- Se enciende el control de la temperatura de la manta y se ajusta también a 150 °C. Para ello se emplea el botón *S* que establece la temperatura de trabajo, con un margen predefinido de ± 5 °C. Si la manta se encuentra dentro de los límites mencionados permanece activado un LED verde, de lo contrario, sería un LED rojo. Si se accionara el LED naranja significaría que la manta se está sobrecalentando. No obstante, tiene una temperatura máxima de 999°C [41].
- El equipo tarda unos 10-15 minutos hasta alcanzar la temperatura de trabajo. Por cuestiones de eficiencia, se recomienda que estos pasos sean los primeros del protocolo.

Preparación del banco de rodillos:

- Se abre el aire comprimido, ya que es necesario para el freno de accionamiento neumático que llevan incorporados los rodillos.
- Al realizar los ensayos a temperatura ambiente, las puertas de la cámara se dejan abiertas para la recirculación del aire de la sala.
- Se debe comprobar que está el coche debidamente anclado, con las ruedas perfectamente alineadas, para evitar que se generen pares de fuerza innecesarios. Además, se le desactiva la ayuda al estacionamiento.
- El escape del vehículo se conecta al sistema de extracción.

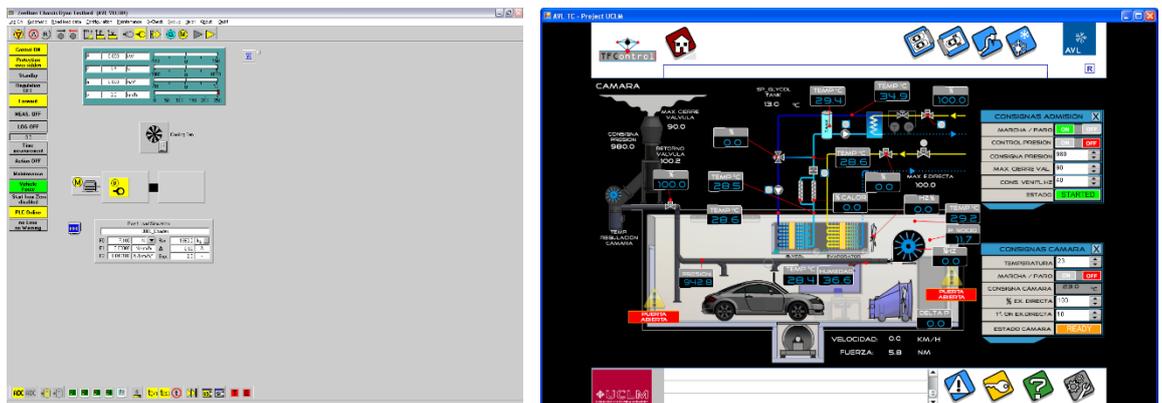


Figura 3.16 Software del banco de rodillos

- Se enciende el equipo de control del banco de rodillos. Con el software AVL TFCControl (a la derecha en Figura 3.16) se hace un reseteo al iniciar y se comprueba que todos los sensores tienen una lectura adecuada. Se acciona el marcha-paro.
- En el software AVL VECON (a la izquierda en Figura 3.16) se enciende el ventilador (de manera que se ponga en amarillo) para evitar que el coche se sobrecaliente. Después se quita el freno de mano B y se abre la refrigeración M.

Preparación del MEXA

- Empleando el software MEXA-ONE *Emission Measurement System* (Figura 3.17), se configuran las medidas que se quieren tomar, entre las cuales se encuentran el CO, CO₂, NO_x, THC, CH₄ y NO.

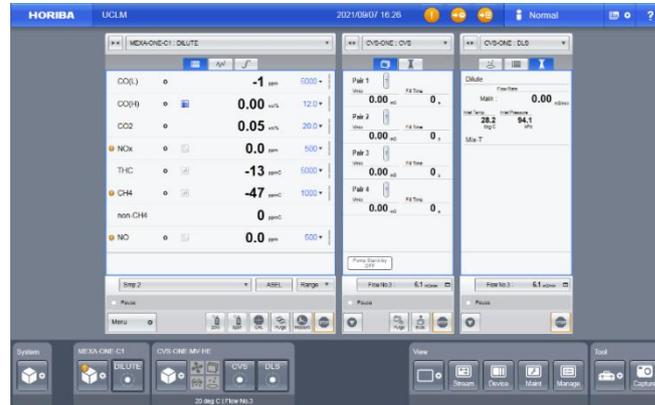


Figura 3.17 Software MEXA-ONE

- Posteriormente, se abren las botellas de gases necesarias (aire sintético, N₂, H₂-He y O₂, junto con otras [43]) para realizar la calibración del sistema.
- Para empezar la medición, se realiza un *zero*, el *spam* y la calibración manual. Esto también se puede hacer, de una manera simplificada, con el modo *Autocal* que ofrece el software.
- Por último, se activa el modo medición *Measure* y, para registrar los datos una vez iniciada la medida, se utiliza la opción *Logger Setup*.

Preparación del OBS

- Se conecta a la salida del escape la sonda del OBS (Figura 3.10).
- Para guardar los datos se selecciona el comando *Log start*, se define el directorio donde se quiere almacenar la información y, una vez se le dé a guardar, comienza a grabar las medidas (Figura 3.18).

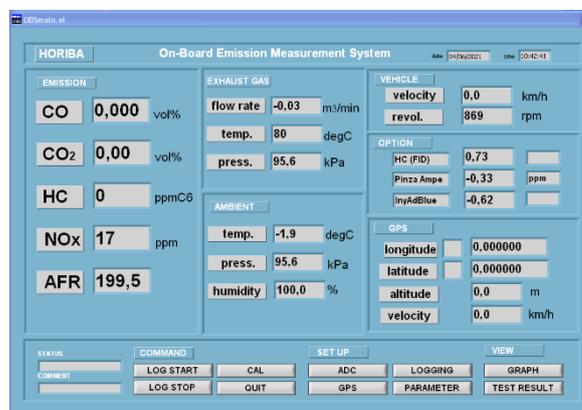


Figura 3.18 Software del OBS

Preparación del SMPS

- Se conecta el equipo a la salida del dilutor
- Se enciende la bomba, que es la que genera la diferencia de presión necesaria para que el aire de muestra entre al equipo. También se encienden el DMA, el *Aerosol neutralizer* y el CPC.
- Se configura el DMA para los ensayos a realizar, activando en la pantalla del equipo el *Analog Ctrl.* y estableciendo el *Sheath Flowrate* en 5.0 L/min, considerando el flujo de entrada que tiene el DMA en los ensayos. Para controlar el flujo de muestra, se configura para su visualización el *Sample Flowrate*.
- Se enciende el *Aerosol Instrument Manager* (Figura 3.19), que es el software que gestiona el equipo, y se establece el rango de tamaños en los que se quiere realizar el barrido. Además, se introducen algunos parámetros para los cálculos internos el tipo de impactador utilizado, la tasa de flujo en el DMA (tanto de aerosol como de *sheath*) y el tiempo de medida.

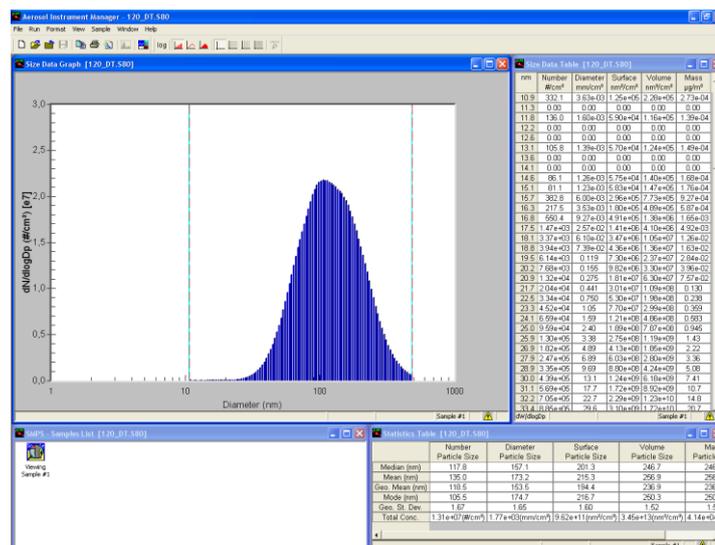


Figura 3.19 Software Aerosol Instrument Manager

Preparación CAPS PMSSa

- Se debe conectar el equipo a la salida del DMA (en la conexión que lleva al CPC) y se enciende el software del equipo, el CAPS-DAQ (Figura 3.6).
- Se configura el tiempo de muestreo y las funciones que el equipo debe hacer de manera automática, como la línea base o el grabado de datos. En el caso de los ensayos realizados ambas opciones se desactivaron, para que se ejecutaran manualmente por el usuario.
- Se ejecuta la línea base para tomar la referencia.

Arranque del coche

- Después de preparar todos los equipos, se acelera el coche hasta adecuarlo a la velocidad elegida para el ensayo. Para mantener la velocidad constante se emplea un limitador de velocidad. Las velocidades estudiadas son las típicas del ciclo de conducción WLTP, concretamente 50 km/h (en tercera), 70 km/h (en quinta), 100 km/h (en sexta), 120 km/h (en sexta) y a ralentí (en frío y en caliente) [44].
- Se recomienda medir el ralentí en frío nada más arrancar el vehículo, ya que pasados unos minutos las medidas dejarán de ser significativas ya que el motor se calienta.
- Después de la medida de ralentí frío, se debe acelerar a fondo y realizar las mediciones a 120 km/h. De esta forma el motor se encuentra ya a altas revoluciones y se calienta más rápido. Las siguientes medidas realizarán en orden de velocidad decreciente.
- Como el objetivo es simular la circulación del vehículo en condiciones estacionarias, se debe dejar unos minutos para que el turismo se adecúe al régimen de giro entre medida y medida.

Medida con los equipos

- Una vez estabilizado el coche en una de las velocidades indicadas, se procede a la medición con los equipos. En la planificación seguida, se obtienen en primer lugar las emisiones y gasto másico del vehículo ejecutando el análisis con el MEXA y el OBS, respectivamente. Al mismo tiempo, se aprovecha para determinar la distribución de tamaños de los gases de escape, empleando el SMPS con un flujo de muestra diluido. De esta forma, transcurridos los 135 segundos que tarda el análisis con el SMPS, se obtiene tanto la distribución de partículas como la composición de las emisiones.
- Una vez conocida la distribución total de partículas se seleccionan cinco puntos característicos para su estudio individual con CAPS. Los tamaños elegidos son 50 nm, 85 nm, 140 nm, 215 nm y 350 nm. Adicionalmente, se realizan medidas para las condiciones de ralentí frío a 10 nm y a 28 nm. Los puntos seleccionados aparecen marcados en rojo sobre la distribución total de la Figura 3.20, en uno de los ensayos realizados.

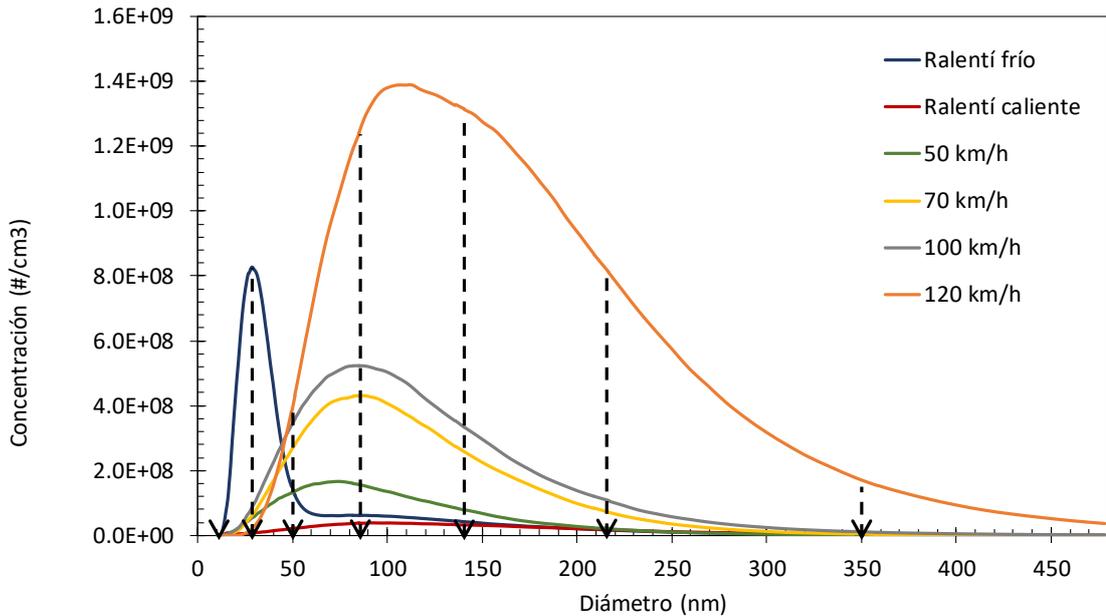


Figura 3.20 Selección de puntos a estudiar sobre las distribuciones totales medidas

- Posteriormente, se conecta la salida del DMA, como se comenta en puntos previos, al CAPS PMssa o al ESPnano y se configura para que sólo deje pasar partículas del tamaño que se vaya a estudiar. Por ello, en lugar tener activado el barrido completo (10.9 – 478.3 nm, para el flujo de muestra indicado), se selecciona únicamente el canal que contenga el punto a estudiar. Por ejemplo, si se desea medir a 350 nm, se selecciona el canal comprendido entre 339.8 y 352.3 nm. En esta fase, el CPC no realiza su función de conteo, ya que sólo se necesita del SMPS el filtrado por tamaños del DMA.
- Para realizar la medida con el CAPS PMssa, se necesita tener ejecutado simultáneamente el análisis con el SMPS, ya que el flujo filtrado a la salida del DMA (para el tamaño de partícula indicado previamente) es el que se estudia el equipo. Por tanto, la duración de la medida de extinción y dispersión tarda lo que sea necesario para la ejecución del análisis con el SMPS, en este caso 135 s.
- Si se desea realizar mediciones con el ESPnano, se conecta a la salida del DMA, justo en el mismo punto de la instalación que el CAPS PMssa, y se recogen filtros mientras que se ejecuta el análisis del SMPS. No obstante, la interpretación de las medidas con el ESPnano se expone en el TFM de Hamza Nejari.

Apagado de los equipos

- Una vez concluidos los ensayos, se procede al cierre de los equipos. Después de exportar los datos para su posterior procesamiento, se apagan los instrumentos en orden inverso al que se encienden.
- Se apagan el SMPS y doble dilutor, con el correspondiente cierre de tomas de aire comprimido.

- En el CAPS, como práctica de buen uso del equipo y a recomendación del fabricante, se desactiva primero la bomba siguiendo los pasos *Commands>Pump>Off* en la interfaz y apagando el equipo posteriormente.
- Se cierra el OBS.
- En el banco de rodillos se desactiva la ventilación y la refrigeración y acciona el freno de mano. No se debe olvidar cerrar la entrada de aire comprimido a la instalación, para evitar posibles daños en la misma.
- Para cerrar el MEXA se emplea el *Pause, Purge* y *Stand by*, esperando el tiempo preciso en cada uno de los modos. Por último, se deben cerrar las botellas utilizadas para la calibración del equipo.

3.6. Tratamiento de los resultados

Los resultados obtenidos de la experimentación requieren de una fase de tratamiento de datos. Concretamente, los valores que se someten a este procesado son los determinados mediante el CAPS PMssa, el SMPS, el OBS y el MEXA.

Dada la gran variabilidad que presentan los resultados con CAPS PMssa para cada punto estudiado (explicados en el Apartado 4.2), no se puede aplicar un promediado de forma directa. Primero, se comprueba que los pares de datos (extinción-dispersión) tienen sentido físico y, posteriormente, se aplica un suavizado exponencial simple sobre las series de datos para eliminar la componente aleatoria de los mismos. Para garantizar la coherencia de los datos, se someten a las siguientes condiciones:

- No existe la extinción o dispersión negativa, por lo que se reemplaza su valor por 0 cuando se dé dicha circunstancia.
- Teniendo en cuenta que Extinción = Absorción + Dispersión y que la absorción mínima es 0, la dispersión nunca puede ser mayor que la extinción. Por ello, si en la serie de datos el coeficiente de dispersión es superior al de extinción, se modifica su valor de manera la dispersión sea igual a la extinción.

Para eliminar la variabilidad de las series de datos, se aplica una media móvil gaussiana. Este método realiza un suavizado en los datos experimentales que presentan cierto ruido, empleando un ajuste estadístico con funciones peso de tipo gaussiano [45]. Para realizar el suavizado se escogen los cinco valores anteriores y posteriores y, empleando los coeficientes correspondientes, se obtiene la siguiente expresión (3.15).

$$\hat{x}_t = \frac{0.0439(x_{t-5} + x_{t+5}) + 0.0796(x_{t-4} + x_{t+4}) + 0.1353(x_{t-3} + x_{t+3})}{2.057} + \frac{0.2163(x_{t-2} + x_{t+2}) + 0.3247(x_{t-1} + x_{t+1}) + 0.4578x_t}{2.057} \quad (3.15)$$

donde \hat{x}_t es el valor suavizado en el periodo t y la variable $x_{t\pm n}$ representa el dato real en el periodo $t\pm n$, tomando n valores desde 0 hasta 5. A continuación, se muestra el efecto del suavizado sobre uno de los puntos estudiados, concretamente a 350 nm en la velocidad de 120 km/h (Figura 3.21).

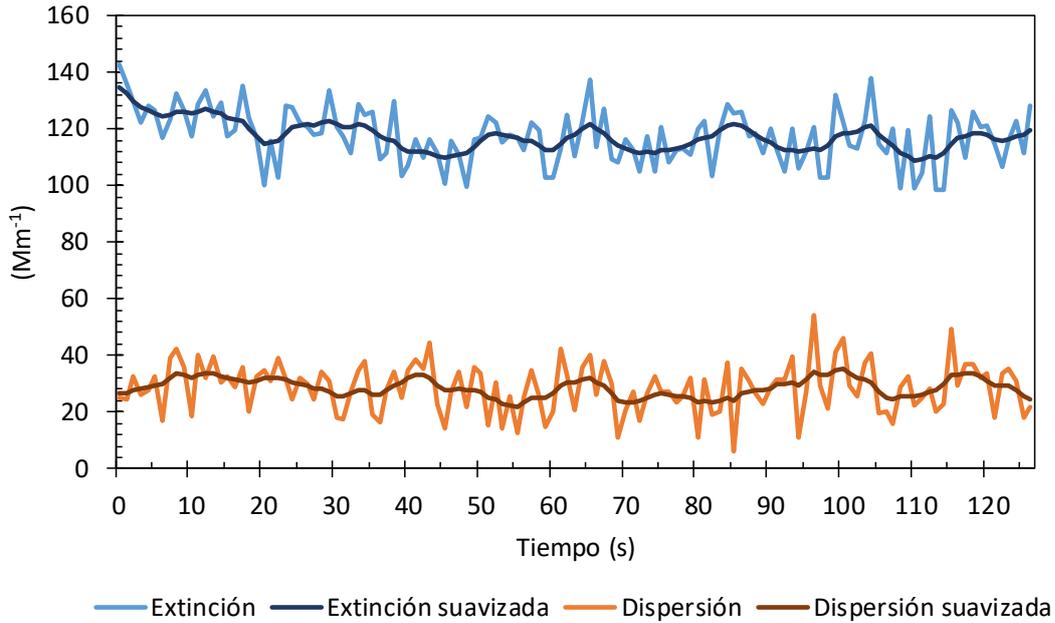


Figura 3.21 Efecto en la variabilidad del suavizado exponencial simple

En los resultados del SMPS, se debe considerar que las medidas que ofrece el equipo están expresadas en concentraciones normalizadas ($dN/d\log D_p$), para poder comparar los resultados con cualquier otra representación independientemente del número de canales o su anchura. Este parámetro relaciona la concentración de partículas (dN) con el incremento del logaritmo del diámetro de las mismas ($d\log D_p$) [46].

Dado que se necesita que las concentraciones estén expresadas en partículas por unidad de volumen ($\#/cm^3$) debido a motivos de cálculo, se multiplica la concentración normalizada por la anchura del canal (expresión 3.16).

$$C_{i+1}(\#/cm^3) = C_{i+1}(dN/d\log D_p) \cdot (\log D_{p_{i+1}} - \log D_{p_i}) \tag{3.16}$$

El tratamiento de datos en el MEXA y en el OBS es mucho más sencillo que en las medidas anteriores, ya que basta con aplicar directamente una media aritmética y determinar la desviación típica de los resultados obtenidos

Una vez procesados los resultados, se deben considerar las distintas diluciones que tienen lugar en los ensayos realizados, para referir los resultados a un mismo punto de la instalación experimental. En el caso de este TFM, los datos están expresados para la salida del escape del vehículo.

La dilución que sufre el flujo de escape es distinta según la medición realizada. En caso de determinar concentraciones con el SMPS, los gases de escape están únicamente sometidos al factor de dilución de 64:1 que provoca el doble dilutor. Por ello, las concentraciones en partículas obtenidas deben multiplicarse por 64 para que se correspondan a las emitidas por el vehículo originalmente (Figura 3.22).

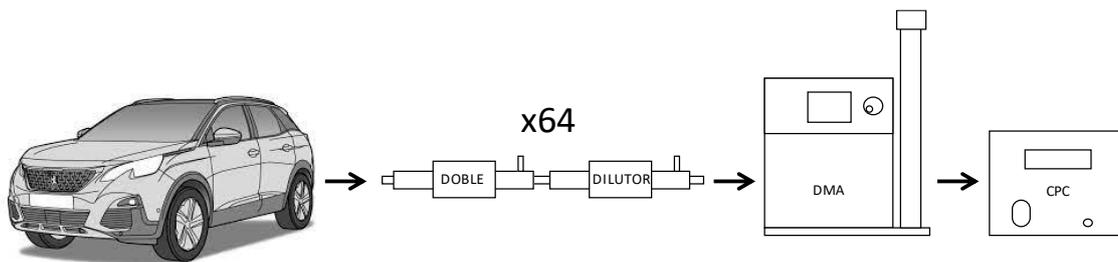


Figura 3.22 Dilución de los gases de escape en las medidas de concentración

Si las mediciones son realizadas con el CAPS PMssa, además del factor de dilución del doble dilutor (64:1), aparece segunda dilución debida al propio funcionamiento del DMA. El gas de muestra que entra al DMA, denominado *sample flowrate*, es diluido por un flujo interno del sistema, llamado *sheath flowrate*. El *sample flowrate* es registrado en los ensayos para cada velocidad y el *sheath flowrate* es ajustado a 5.0 L/min, por lo que se obtiene el ratio de dilución como cociente entre ambos (Tabla 3.8).

Tabla 3.8 Factor de dilución del DMA

Medida	Velocidad					
	Ralentí frío	Ralentí caliente	50 km/h	70 km/h	100 km/h	120 km/h
<i>Sample flowrate</i>	0.33	0.33	0.32	0.32	0.34	0.41
<i>Sheath flowrate</i>	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Ratio dilución	15.15	15.15	15.63	15.63	14.71	12.20

Por tanto, para obtener los coeficientes ópticos referidos al escape del vehículo (Figura 3.23), se deben multiplicar las medidas del CAPS PMssa por 64 (debido al doble dilutor) y por el ratio de dilución correspondiente a la velocidad de circulación ensayada (Tabla 3.8).

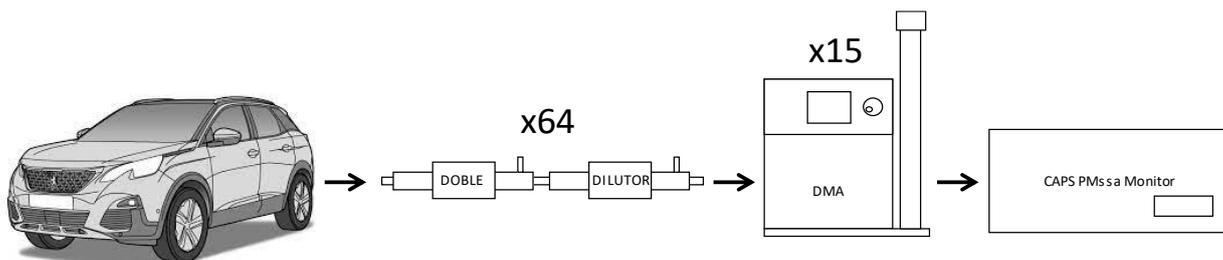


Figura 3.23 Dilución de los gases de escape en las medidas ópticas

Particularmente, para determinar las secciones ópticas específicas como cociente entre los coeficientes ópticos y la concentración, es suficiente con considerar las diluciones que tienen lugar entre el DMA y el CAPS PMssa. De esta forma, basta con dividir los coeficientes ópticos por el ratio de dilución correspondiente (Tabla 3.8) para poder calcular el *MAC*, el *MEC* y el *MSC*, sin necesidad de multiplicar por el grado de dilución del doble dilutor (64) en numerador y denominador.

Después de procesar los datos y de considerar las diluciones oportunas, se llevan a cabo diferentes operaciones, empleando las expresiones del Apartado 2.3, para alcanzar los resultados mostrados en el Capítulo 5 del presente TFM. Con este fin, se establece el siguiente procedimiento de cálculo (Figura 3.24).

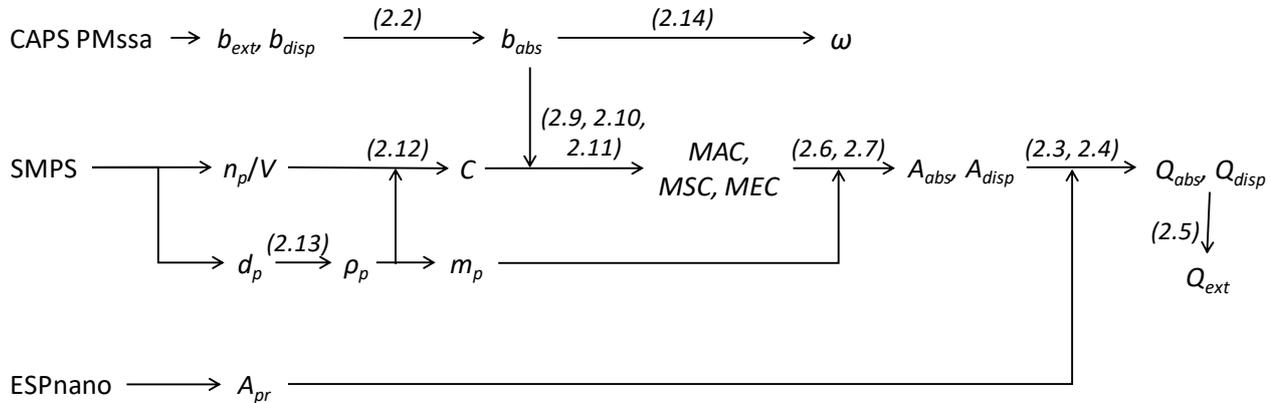


Figura 3.24 Operaciones para la obtención de resultados

Del protocolo de cálculo seguido se pueden extraer las siguientes operaciones:

- A partir de los coeficientes de extinción y dispersión obtenidos directamente con el CAPS PMssa, se determina el coeficiente de absorción y el albedo de dispersión simple mediante las expresiones 2.2 y 2.14, respectivamente.
- Con la concentración en partículas medida por el SMPS n_p/V ($\#/cm^3$) y la densidad determinada mediante la correlación 2.13, se obtiene la concentración en masa (C).
- El cociente entre los coeficientes absorción, dispersión o extinción y la concentración en masa (expresiones 2.9, 2.10 y 2.11), permiten calcular las secciones ópticas específicas (MAC , MSC y MEC).
- Para determinar las eficiencias ópticas, se necesitan las áreas de absorción y dispersión y la sección transversal de las partículas. Las áreas de absorción y dispersión se calculan a partir de las secciones ópticas específicas (expresiones 2.6 y 2.7) mientras que la sección transversal de las partículas proviene de las medidas realizadas con microscopía TEM a partir de las muestras recogidas con el muestreador ESPnano.

CAPÍTULO 4

Plan de ensayos

4.1. Introducción

Entre los objetivos perseguidos con la elaboración de este proyecto, se encuentra el determinar experimentalmente las propiedades ópticas del aerosol procedente de un vehículo circulando en condiciones estacionarias. No obstante, para después poder interpretar los resultados de los ensayos y extraer conclusiones, se define previamente en este capítulo el plan de ensayos seguido.

4.2. Plan de ensayos experimental

En este apartado se muestran los ensayos realizados con los equipos CAPS PM_{ss}, SMPS, MEXA y OBS. Como se comenta en el Apartado 3.5, las velocidades estudiadas se corresponden a situaciones por las que pasa el ciclo de homologación WLTP [47], empleando la sexta marcha para 120 km/h y 100 km/h, la quinta para 70 km/h y la tercera en 50 km/h. Además, se realizan ensayos en ralentí frío y ralentí caliente. No obstante, es preciso indicar que las cinco velocidades seleccionadas constituyen también velocidades características de conducción en carreteras europeas.

En la Figura 4.1 se representan las distintas fases del ciclo junto con las velocidades seleccionadas.

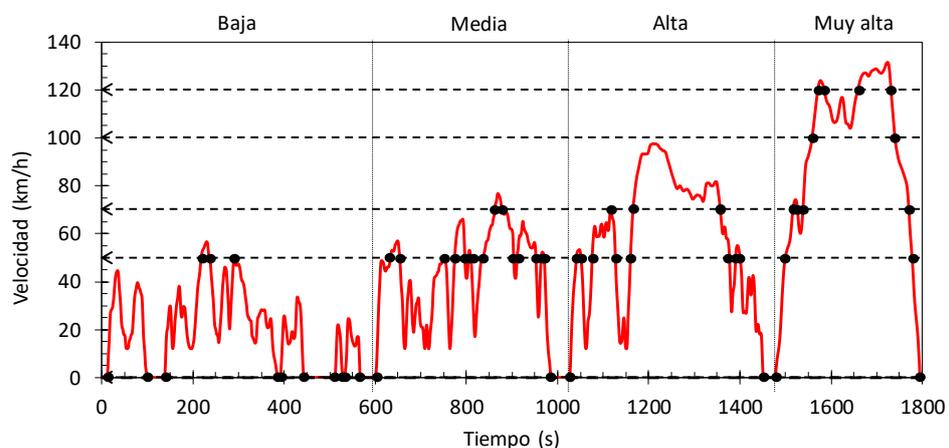


Figura 4.1 Ciclo de conducción WLTP clase 3 (≥ 34 kW/Tn)

La distinción entre ralentí frío y ralentí caliente atiende a la necesidad de valorar la influencia de la temperatura del vehículo en la aparición de moda nucleación en las partículas del escape.

Sin embargo, en un ciclo transitorio como el WLTP, para que los puntos sean representativos se necesitaría medir en condiciones transitorias o corregir los puntos estacionarios en los que se ensaya, ya que hay mucho régimen transitorio que no ha sido tenido en cuenta. Por ello, a parte de los puntos estudiados, se puede considerar para futuros trabajos la posibilidad de buscar puntos estacionarios que simulen o reproduzcan las condiciones de motor de los principales transitorios que hay en el ciclo.

A continuación, se señalan con “X” los ensayos realizados con cada uno de los equipos empleados en este TFM (Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Plan de ensayos

Equipo	Tamaño de partículas (nm)	Velocidad (km/h)					
		Ralentí frío	Ralentí caliente	50	70	100	120
SMPS	Distribución total	X	X	X	X	X	X
CAPS PM_{ss}	10	X					
	28	X					
	50		X	X	X	X	X
	85		X	X	X	X	X
	140		X	X	X	X	X
	215		X	X	X	X	X
	350		X	X	X	X	X
MEXA	-	X	X	X	X	X	X
OBS	-	X	X	X	X	X	X

En el caso del SMPS, se pretende determinar experimentalmente la distribución total de tamaños a las distintas velocidades estudiadas, para ver la influencia de la velocidad en la concentración de partículas del flujo de muestra.

Cabe destacar que, en los ensayos realizados con CAPS PM_{ss} en ralentí frío, se estudian unos puntos diferentes a los empleados en el resto de velocidades, ya que el ralentí frío tiene una distribución total de partículas centrada en tamaños muy pequeños (Figura 3.18). Como la distribución total tiene un flujo de partículas heterogéneo, no se mide sus propiedades ópticas.

Además de obtener las propiedades ópticas del escape del vehículo, también se quiere determinar la concentración en gases contaminantes del mismo. Por ello, se realizan mediciones con el MEXA y OBS a las velocidades seleccionadas.

CAPÍTULO 5

Análisis de los flujos de muestra

5.1. Introducción

En este capítulo se realiza un estudio integral de los flujos de muestra procedentes de un vehículo Euro 6b, simulando un régimen de funcionamiento estacionario a velocidades típicas del ciclo WLTP. Para ello, se realizan mediciones diversas, como la concentración en agentes químicos de los gases de escape (recogidos en el Anexo II) o el consumo de carburante en los diferentes puntos de funcionamiento. Además, se recoge información relevante a la salida del tubo de escape, como es el caudal en gases, la temperatura que poseen o la presión a la que se encuentran.

Otro de los temas fundamentales tratados es la concentración en partículas de los gases emitidos, para lo cual se obtienen experimentalmente las distribuciones de tamaños para cada una de las velocidades.

A partir de las distribuciones de tamaños, se establecen los puntos que son estudiados posteriormente con el CAPS PM_{ss}, que se corresponden con los diámetros de movilidad eléctrica del SMPS y no tienen por qué ser exactamente como los diámetros geométricos. La selección de diferentes puntos persigue determinar mediante la técnica de espectroscopía de cavidad con desplazamiento y atenuación de fase los coeficientes de extinción y dispersión de las partículas presentes en el flujo de muestra.

Una vez obtenidos los coeficientes de extinción y dispersión, se pueden calcular varios parámetros importantes, como el propio coeficiente de absorción o el albedo de dispersión simple (como relación de dispersión y extinción).

Por último, a partir de los resultados anteriores, se pueden obtener también las secciones ópticas específicas y las eficiencias para la extinción, dispersión y absorción.

Todos los resultados recogidos en este capítulo se encuentran expresados para el escape del vehículo, considerando las diluciones oportunas (Figuras 2.22 y 2.23). Para profundizar en el procedimiento de cálculo seguido para la obtención de los resultados, se recomienda revisar la Figura 3.24 del Apartado 3.6 sobre el tratamiento de datos.

5.2. Relación aire-combustible y condiciones del escape

A continuación, se recoge en la Tabla 5.1 los resultados obtenidos en los ensayos con el OBS, que han permitido obtener la relación entre aire y combustible del vehículo, expresada a través del dosado relativo (F_R), junto con las condiciones del escape, caracterizadas por su caudal, la temperatura o la presión que registra a las distintas velocidades.

Tabla 5.1 Relaciones de aire y combustible y condiciones de los gases de escape

Velocidad	Medida	Relación aire-combustible	Condiciones del escape		
		F_R	Flujo de escape (Nm ³ /min)	Temperatura (°C)	Presión (kPa)
Ralentí frío	Prom.	0.15	472.55	28.22	95.36
	Desv.	0.01	36.76	1.08	0.24
Ralentí caliente	Prom.	0.12	443.38	99.37	95.22
	Desv.	0.01	3.22	4.75	0.14
50 km/h	Prom.	0.34	551.16	133.64	95.30
	Desv.	0.06	149.67	34.69	0.20
70 km/h	Prom.	0.55	594.37	135.77	95.32
	Desv.	0.03	22.59	29.93	0.20
100 km/h	Prom.	0.65	1194.92	227.23	95.11
	Desv.	0.02	27.30	3.11	0.18
120 km/h	Prom.	0.77	1792.48	207.97	94.76
	Desv.	0.02	69.98	15.55	0.22

El dosado relativo se determina como el cociente entre la inversa del factor Lambda AFR, medido directamente por el OBS, y el dosado estequiométrico, $F_{est} = 0.069$ para el gasóleo empleado. Concretamente, el carburante utilizado para el repostaje del vehículo se corresponde con un gasóleo de primer llenado de la empresa Repsol S.A, con una fórmula molecular promedio C_{14.61}H_{27.38}. La información analítica del combustible empleado se expone en el Anexo III.

La relación combustible-aire resulta determinante en la temperatura que se registra en la cámara de combustión ya que, cuanto mayor sea, se produce una combustión de más cantidad de carburante y se incrementa la temperatura del proceso.

En la Figura 5.1 se representa el dosado relativo obtenido según las velocidades estudiadas.

En la gráfica se aprecia cómo aumenta el dosado relativo y, por tanto, el combustible inyectado a medida que se incrementa la velocidad de circulación en el vehículo, llegando a 0.77 para los 120 km/h. Por otra parte, se aprecia una pequeña diferencia entre las medidas de ralentí frío y en caliente motivada por el proceso de calentamiento del vehículo, reduciendo el consumo de 0.15 a 0.12.

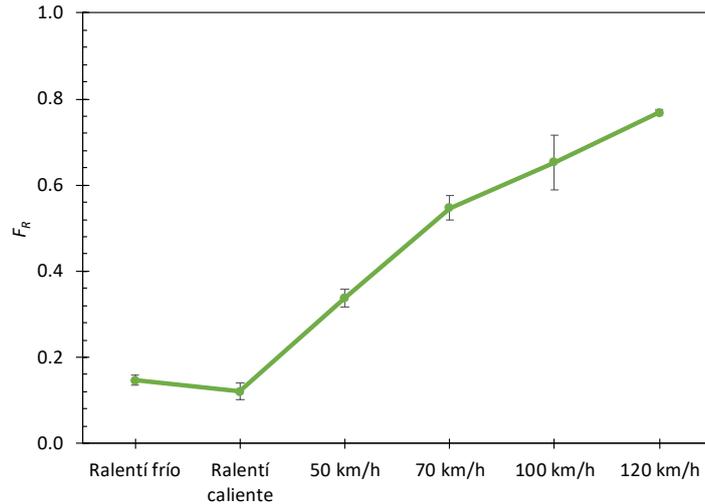


Figura 5.1 Dosado relativo según la velocidad

Una vez considerado el consumo de combustible del vehículo, se analiza su influencia en los gases emitidos por el tubo de escape. Aunque la presión a la salida es prácticamente constante (Tabla 5.1), se aprecian grandes fluctuaciones en caudal y temperatura del escape a según la velocidad (Figura 5.2).

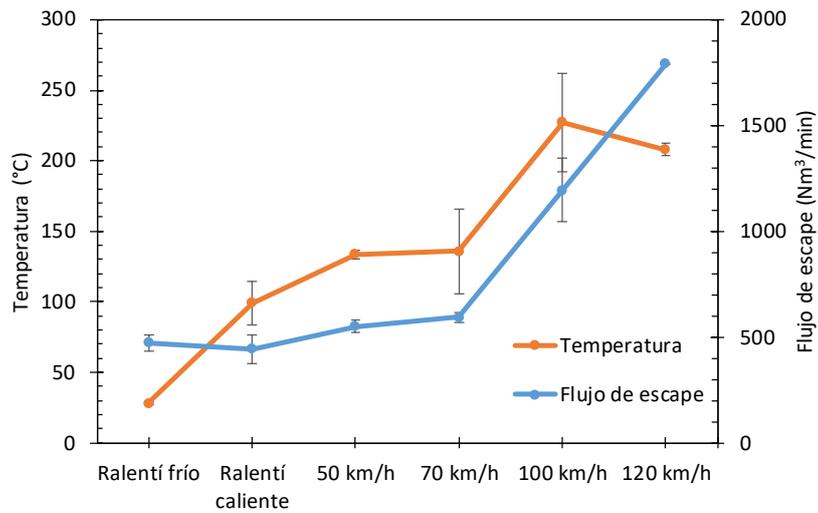


Figura 5.2 Temperatura y flujo de escape según la velocidad

El flujo de escape medido aumenta proporcionalmente con la velocidad a la que se encuentra el vehículo, alcanzando los 1792.48 m³/min en el régimen más alto de giro.

La temperatura, por su parte, tiene una gran dependencia con el dosado (Figura 5.1), por lo que aumenta según se consume mayor cantidad de carburante. No obstante, observando la gráfica, se aprecia que la temperatura a 120 km/h es menor que la medida a 100 km/h. Esta particularidad se debe a que el flujo de escape es mayor, por lo que el coeficiente de película se ve reducido y la transmisión de calor es menor.

5.3. Concentración en partículas en el gas de escape

En el presente apartado se recogen las distribuciones de tamaños de partículas determinadas experimentalmente mediante el SMPS. Para ello, el equipo realiza una clasificación por tamaños en el DMA, para su posterior conteo en el CPC (detallado en el Subapartado 3.4.7).

Los resultados obtenidos, debido a su extensión, se muestran en el Anexo IV. Para valorar la influencia que tiene la velocidad en cantidad de partículas que se emiten, se representan a continuación las distintas distribuciones, expresadas en concentración normalizada (Figura 5.3) y también en partículas por unidad de volumen (Figura 5.4).

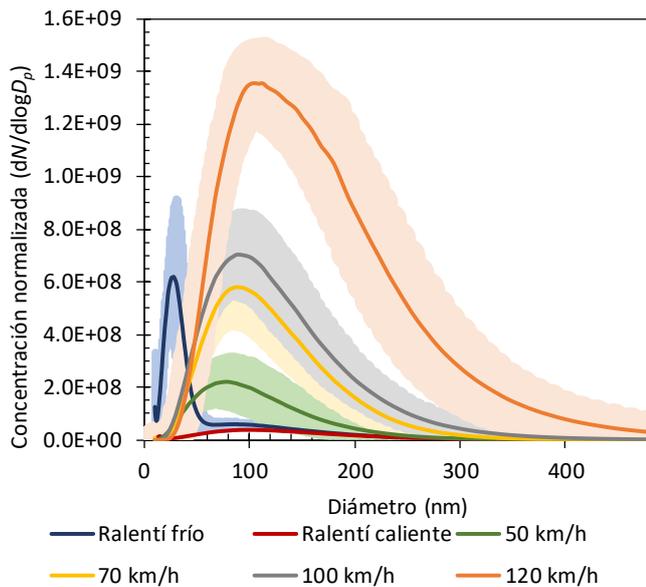


Figura 5.3 Concentración numérica normalizada

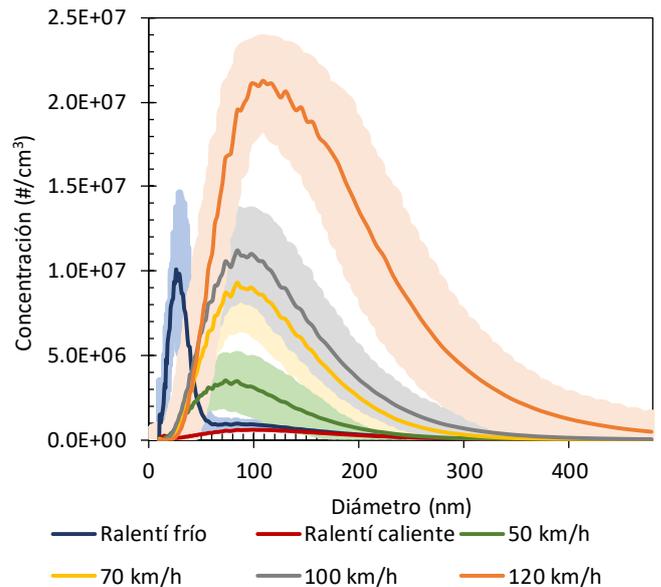


Figura 5.4 Concentración en partículas por unidad de volumen

Observando los máximos de las distribuciones obtenidas se aprecia cómo la mayor concentración en partículas se obtiene a la velocidad más alta (120 km/h) mientras que el valor más pequeño se corresponde con el vehículo parado (ralentí caliente).

Por otro lado, si se analizan las concentraciones máximas en función del tamaño de partícula al que se alcanzan, se pueden diferenciar dos tipos de modas:

- La moda nucleación, que es especialmente visible en las medidas de ralentí en frío, ya que su máximo se obtiene para un diámetro de partícula muy pequeño, de 28.9 nm. Esto se debe a que las partículas provienen principalmente de la condensación de hidrocarburos, favorecida por la baja temperatura en el vehículo.
- La moda acumulación para el resto de medidas, donde se aprecia un desplazamiento del máximo hacia la derecha según se incrementa la velocidad del vehículo. Esta moda es ocasionada por la aglomeración que sufren las partículas carbonosas.

Respecto a las barras de error, los ensayos realizados han tenido una gran repetitividad, por lo que los resultados se ajustan adecuadamente.

5.4. Coeficientes de extinción, dispersión y absorción

A partir de las distribuciones de tamaños obtenidas en el apartado anterior, se seleccionan los tamaños de partículas en los que se estudian sus propiedades ópticas, tal y como se explica en el Apartado 3.5. Los puntos elegidos se corresponden los diámetros de 10 y 28 nm para ralentí frío y las partículas de 50, 85, 140, 215 y 350 para el resto de velocidades.

En la Tabla 5.2 se muestran los coeficientes de extinción y dispersión obtenidos mediante el sistema CAPS PMssa.

Tabla 5.2 Coeficientes de extinción y dispersión

Velocidad	Medida (Mm ⁻¹)	Diámetro (nm)						
		10	28	50	85	140	215	350
Ralentí frío	<i>b_{ext}</i>	32881	40880	-	-	-	-	-
	Desv.	25851	23525	-	-	-	-	-
	<i>b_{disp}</i>	14164	16716	-	-	-	-	-
	Desv.	10205	8566	-	-	-	-	-
Ralentí caliente	<i>b_{ext}</i>	-	-	20019	22093	22863	23816	28647
	Desv.	-	-	16426	17146	16246	17477	15499
	<i>b_{disp}</i>	-	-	8601	9195	8170	8922	11950
	Desv.	-	-	5571	5890	5620	6469	5553
50 km/h	<i>b_{ext}</i>	-	-	33852	36675	45739	40473	39748
	Desv.	-	-	20939	21608	25298	25874	26853
	<i>b_{disp}</i>	-	-	9337	9465	11627	11097	10737
	Desv.	-	-	5537	5791	7234	7352	7255
70 km/h	<i>b_{ext}</i>	-	-	37010	45419	67465	76690	52179
	Desv.	-	-	18754	7602	16066	15382	20603
	<i>b_{disp}</i>	-	-	9365	8602	11428	15973	13464
	Desv.	-	-	5799	2254	3380	5699	6418
100 km/h	<i>b_{ext}</i>	-	-	42528	61130	90752	81940	47266
	Desv.	-	-	15142	5742	19733	18624	7937
	<i>b_{disp}</i>	-	-	8138	9635	14285	15311	9330
	Desv.	-	-	3306	2184	4683	4340	2803
120 km/h	<i>b_{ext}</i>	-	-	49883	120599	293875	192775	131097
	Desv.	-	-	14484	93866	135811	37868	74693
	<i>b_{disp}</i>	-	-	13023	22594	57797	39435	33744
	Desv.	-	-	3703	18124	31241	9167	18315

Como era de esperar, los coeficientes de extinción medidos son mayores que los de dispersión. Pese al procesamiento de datos realizado (Apartado 3.6), se obtienen desviaciones típicas considerables debido a la variabilidad en los resultados del CAPS PMssa. No obstante, se representan a continuación los coeficientes de extinción (Figura 5.5) y dispersión (Figura 5.6) para una mejor visualización de los mismos.

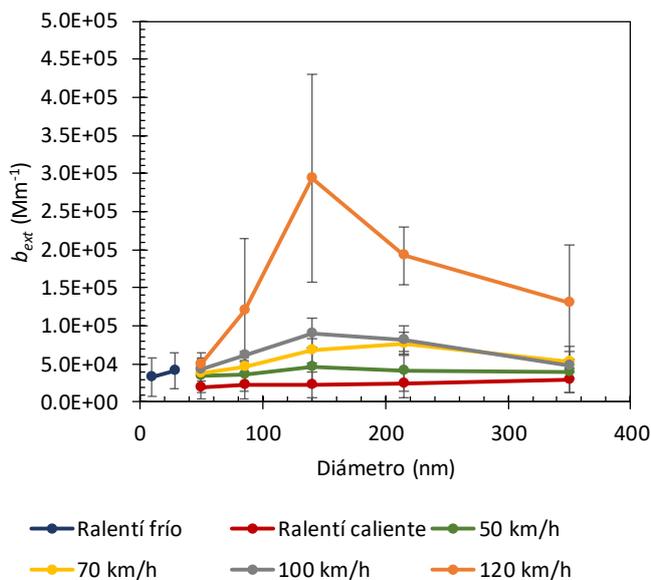


Figura 5.5 Coeficientes de extinción

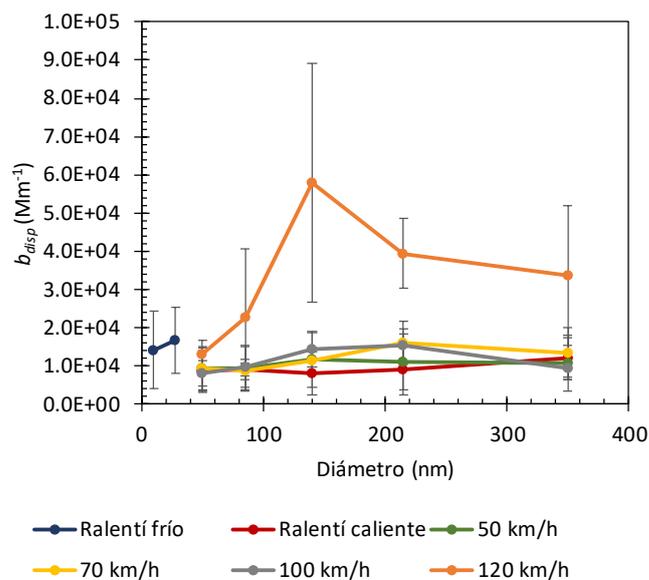


Figura 5.6 Coeficientes de dispersión

A partir de los resultados obtenidos, se observan coeficientes de extinción y dispersión crecientes hasta alcanzar su máximo en la medida a 85 nm, reduciendo su valor progresivamente para partículas más grandes.

Por otra parte, se aprecia cómo los coeficientes de extinción y dispersión son generalmente mayores para las velocidades más altas. Esto es debido a que, para un determinado diámetro de partícula, la concentración en hollín siempre es mayor para un régimen de giro más alto (tal y como se señala en la Figura 5.4) y, por tanto, la energía que extinguida o dispersada es superior.

A continuación, en la Tabla 5.3 se determina el coeficiente de absorción como la diferencia entre extinción y dispersión (expresión 2.2).

Tabla 5.3 Coeficientes de absorción

Velocidad	Medida (Mm ⁻¹)	Diámetro (nm)						
		10	28	50	85	140	215	350
Ralentí frío	b_{abs}	18717	24164	-	-	-	-	-
	Desv.	36055	32092	-	-	-	-	-
Ralentí caliente	b_{abs}	-	-	11417	12898	14693	14894	16696
	Desv.	-	-	21997	23036	21866	23946	21053
50 km/h	b_{abs}	-	-	24514	27211	34112	29376	29011
	Desv.	-	-	26475	27399	32532	33226	34107
70 km/h	b_{abs}	-	-	27645	36817	56038	60716	38715
	Desv.	-	-	24554	9856	19447	21081	27021
100 km/h	b_{abs}	-	-	34390	51495	76467	66629	37936
	Desv.	-	-	18448	7926	24417	22964	10740
120 km/h	b_{abs}	-	-	36860	98005	236078	153340	97353
	Desv.	-	-	18187	111990	167051	47035	93009

En este caso, los coeficientes de absorción presentan un error superior al que se registra en los valores de extinción o dispersión, debido a su acumulación en el proceso de cálculo. Los datos obtenidos se representan en la Figura 5.6.

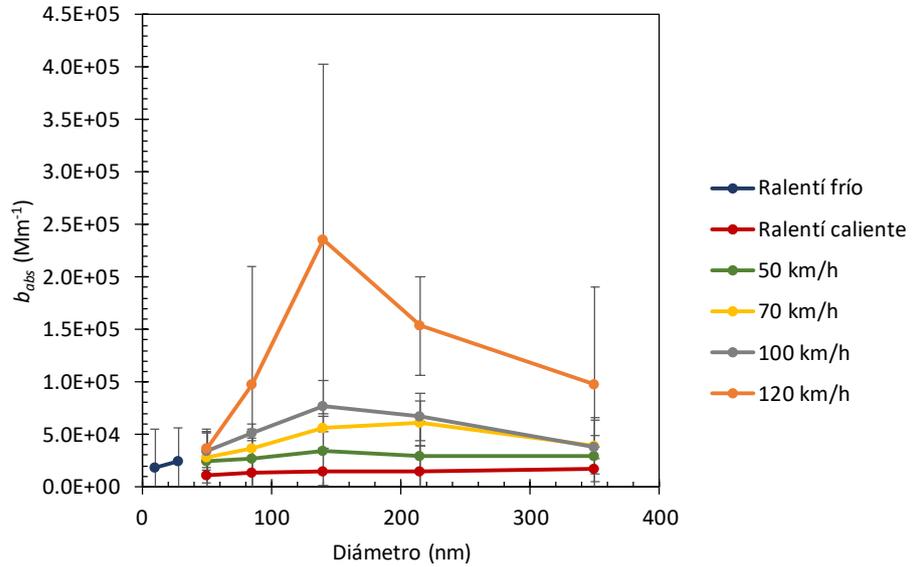


Figura 5.7 Coeficiente de absorción obtenido a distintas velocidades

Al igual que ocurre en la extinción y en la dispersión, el coeficiente de absorción presenta un cambio de tendencia en la medida de 85 nm. Las partículas que más energía absorben se encuentran en tamaños intermedios mientras que las partículas pequeñas o muy grandes absorben una cantidad de energía más reducida.

Los coeficientes de extinción, dispersión y absorción representados para ralentí frío son especialmente particulares ya que, en ese régimen de giro, apenas hay partículas de hollín y, si acaso, se encuentran gases condensados por lo que presentan una alta reflectancia.

5.5. Albedo de dispersión simple

A continuación, se determina el albedo de dispersión simple (ω) como cociente entre los coeficientes de dispersión y extinción (expresión 2.14) recogidos en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4 junto a las desviaciones típicas de su cálculo.

Tabla 5.4 Albedo de dispersión simple

Velocidad	Medida (-)	Diámetro (nm)						
		10	28	50	85	140	215	350
Ralentí frío	ω	0.51	0.46	-	-	-	-	-
	Desv.	0.16	0.12	-	-	-	-	-
Ralentí caliente	ω	-	-	0.51	0.47	0.36	0.38	0.44
	Desv.	-	-	0.14	0.11	0.12	0.11	0.10
50 km/h	ω	-	-	0.29	0.25	0.25	0.27	0.27
	Desv.	-	-	0.10	0.08	0.06	0.07	0.07
70 km/h	ω	-	-	0.25	0.19	0.17	0.20	0.26
	Desv.	-	-	0.07	0.05	0.04	0.04	0.06
100 km/h	ω	-	-	0.19	0.16	0.15	0.19	0.20
	Desv.	-	-	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
120 km/h	ω	-	-	0.26	0.18	0.19	0.20	0.26
	Desv.	-	-	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03

El albedo de dispersión simple se determina para los distintos tamaños de partículas seleccionados para los ensayos con el CAPS PMssa. Las partículas que presentan un albedo mayor actúan como reflectantes mientras que, en valores pequeños, se comportan como absorbentes de luz.

Los resultados obtenidos se representan gráficamente en la Figura 5.8.

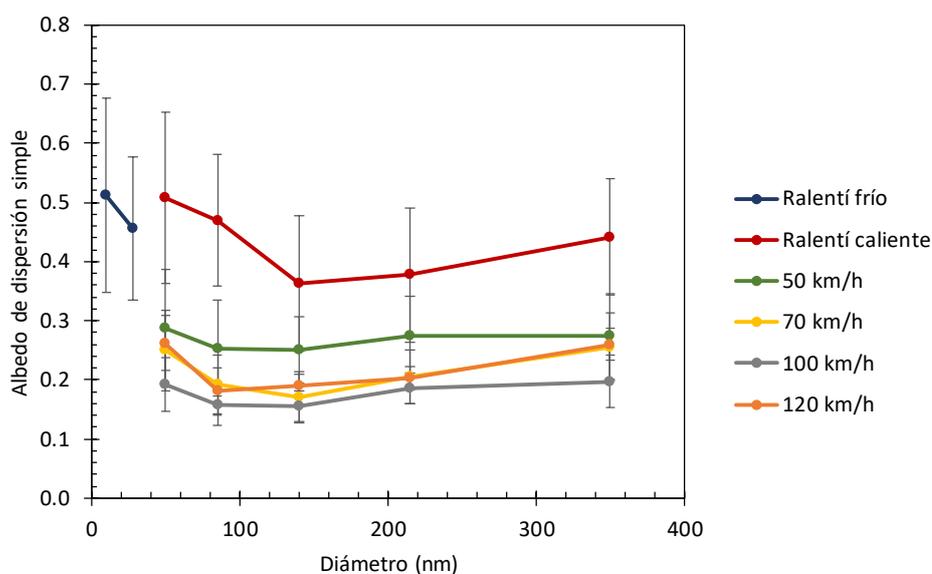


Figura 5.8 Albedo de dispersión simple a las distintas velocidades

En los resultados obtenidos se aprecia una tendencia creciente con el diámetro de las partículas tal y como predicen las teorías de Rayleigh y de Mie sobre el comportamiento óptico de las partículas [48]. Sin embargo, los hidrocarburos que son adsorbidos sobre ese material distorsiona la tendencia, apareciendo un mínimo para las partículas de 140 nm de diámetro.

Analizando por separado los datos de ralentí frío, se aprecia un albedo más alto debido a su composición, ya que al encontrarse a bajas temperaturas los hidrocarburos condensan y se adsorben a las partículas confiriéndoles una mayor reflectividad.

El resto de las velocidades presentan un albedo de dispersión simple mínimo para la medida realizada a 85 nm, siendo éste el punto donde más energía se absorbe.

Cabe destacar que los mayores albedos registrados corresponden al ralentí en caliente, seguido por las medidas realizadas en ralentí frío. Posteriormente irían las medidas a 50, 120, 70 y 100 km/h, sucesivamente.

Respecto a las desviaciones típicas de las medidas, se observa cómo el error se reduce a medida que se incrementa la velocidad del vehículo, ya que las medidas realizadas con el CAPS PMssa ofrecen una menor variabilidad.

5.6. Secciones ópticas específicas y eficiencias

A partir de los coeficientes de extinción, dispersión y absorción (Apartado 5.4) se pueden deducir también las secciones ópticas específicas (*MEC*, *MSC* y *MAC*) y las eficiencias (Q_{abs} , Q_{ext} y Q_{disp}).

Las secciones ópticas específicas se determinan como una relación entre el coeficiente respectivo (de extinción, dispersión o absorción) y la concentración en partículas (expresiones 2.9, 2.10 y 2.11). Es necesario aclarar que, en el cálculo de la concentración en partículas, se emplean los resultados de las distribuciones medidas con el SMPS (en el Apartado 5.3), que se corresponden con el cociente n_p/V de la expresión 2.12. En la Tabla 5.5 se recogen los resultados obtenidos para el *MEC* y *MSC*.

Tabla 5.5 Secciones ópticas específicas de extinción y dispersión

Velocidad	Medida (m ² /g)	Diámetro (nm)						
		10	28	50	85	140	215	350
Ralentí frío	<i>MEC</i>	27238.03	236.18	-	-	-	-	-
	<i>MSC</i>	11732.97	96.58	-	-	-	-	-
Ralentí caliente	<i>MEC</i>	-	-	600.53	79.05	25.18	20.42	53.85
	<i>MSC</i>	-	-	258.03	32.90	9.00	7.65	22.46
50 km/h	<i>MEC</i>	-	-	126.47	21.76	12.89	15.54	80.31
	<i>MSC</i>	-	-	34.88	5.62	3.28	4.26	21.70
70 km/h	<i>MEC</i>	-	-	75.84	10.15	5.77	8.20	42.09
	<i>MSC</i>	-	-	19.19	1.92	0.98	1.71	10.86
100 km/h	<i>MEC</i>	-	-	67.39	11.36	6.14	5.88	14.79
	<i>MSC</i>	-	-	12.90	1.79	0.97	1.10	2.92
120 km/h	<i>MEC</i>	-	-	75.80	12.83	8.07	3.37	5.42
	<i>MSC</i>	-	-	19.79	2.40	1.59	0.69	1.40

Estas secciones ópticas específicas, a su vez, se representan en gráficamente (Figuras 5.9 y 5.10) para observar su evolución en los distintos puntos contemplados.

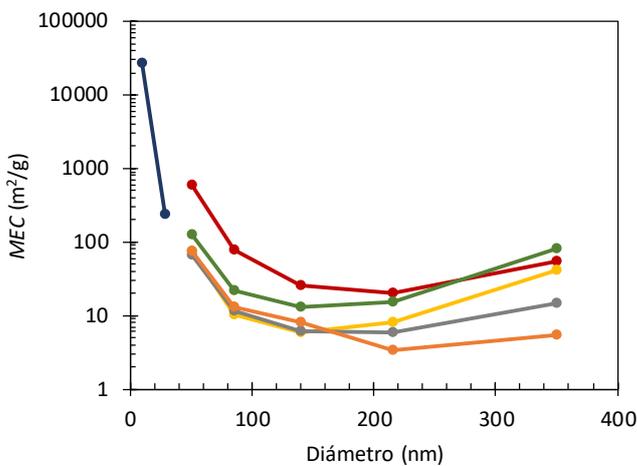


Figura 5.9 Sección óptica específica de extinción

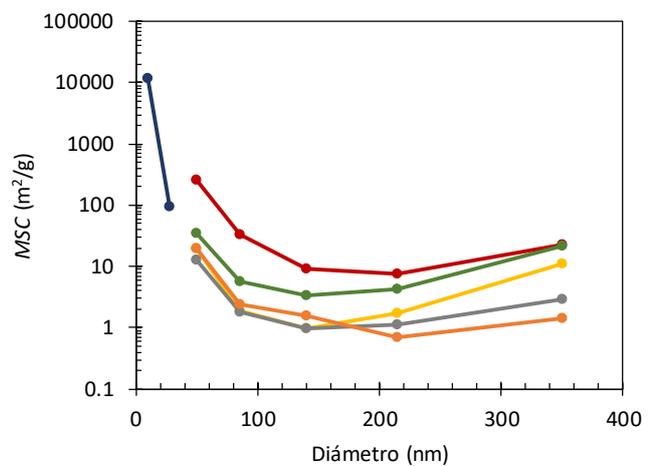


Figura 5.10 Sección óptica específica de dispersión

En los datos obtenidos se aprecia cómo las partículas de ralentí frío son las que mayor sección específica presentan, tanto para extinción (*MEC*) como para dispersión (*MSC*). Los resultados presentan una tendencia claramente decreciente en diámetros entre 10 y 85 nm, que se ve estabilizada para tamaños de partícula intermedios y crece levemente al final del rango estudiado (350 nm).

Además, los resultados aparecen prácticamente ordenados según la velocidad a la que se encuentra el vehículo, registrando las secciones ópticas específicas más pequeñas para los regímenes de giro más altos. Esto se debe al aumento de la temperatura con la velocidad, que reduce la presencia de hidrocarburos adsorbidos en el hollín del escape y, por tanto, la extinción y dispersión de las partículas.

A continuación, se recogen las secciones ópticas específicas de absorción (Tabla 5.6), calculadas como diferencia entre *MEC* y el *MSC* mediante la expresión 2.8.

Tabla 5.6 Secciones ópticas específicas de absorción

Velocidad	Medida (m ² /g)	Diámetro (nm)						
		10	28	50	85	140	215	350
Ralentí frío	<i>MAC</i>	15505.05	139.61	-	-	-	-	-
Ralentí caliente	<i>MAC</i>	-	-	342.50	46.15	16.18	12.77	31.39
50 km/h	<i>MAC</i>	-	-	91.59	16.14	9.61	11.28	58.62
70 km/h	<i>MAC</i>	-	-	56.65	8.23	4.80	6.50	31.23
100 km/h	<i>MAC</i>	-	-	54.49	9.57	5.17	4.78	11.87
120 km/h	<i>MAC</i>	-	-	56.01	10.42	6.48	2.68	4.03

Estas secciones se representan, a su vez, en la Figura 5.11 para su posterior evaluación.

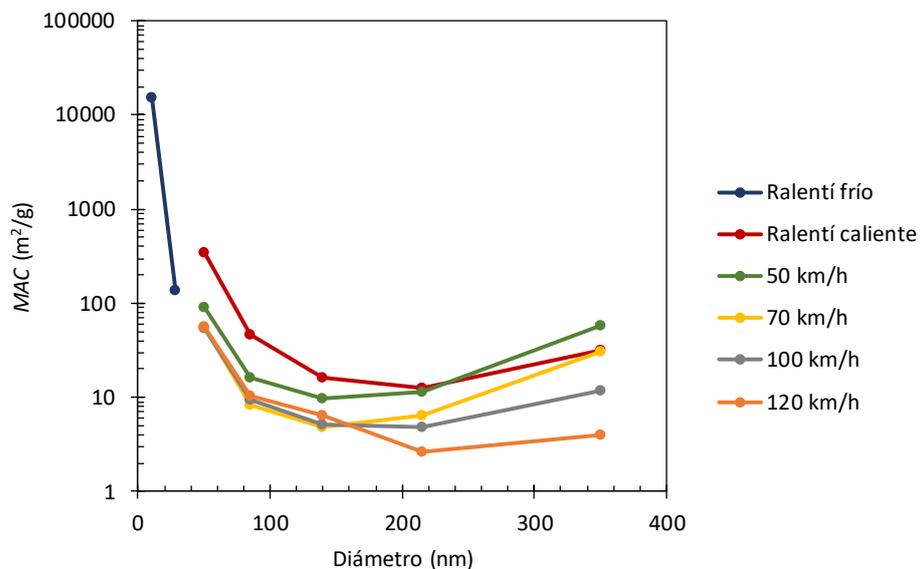


Figura 5.11 Sección óptica específica de absorción

Al igual que ocurre con el *MEC* y *MSC*, las secciones ópticas específicas aparecen ordenadas por velocidades, registrando valores más altos en tamaños pequeños de partículas.

Cabe destacar que los resultados obtenidos tanto para el *MAC*, como para el *MSC* y *MEC*, se corresponden con valores bibliográficos de otros estudios recientes. Por ejemplo, las secciones ópticas específicas de absorción (*MAC*) presentan órdenes de magnitud similares a los datos recogidos en la revisión sobre el hollín publicada por Prem Lobo [49].

En otro estudio sobre un motor de reacción [50], se determinó una sección óptica específica de absorción de $7.46 \pm 0.27 \text{ m}^2/\text{g}$ a una longitud de onda de 532 nm, valor que se ajusta a los resultados obtenidos en este TFM para para partículas de tamaño intermedio (Tabla 5.6). Sin embargo, al haberse discriminado por tamaños en este proyecto, se han dado valores inusualmente grandes para tamaños de partícula extremadamente grandes o pequeños. Una explicación de esto, puede ser que en ninguno de los estudios contrastados se encuentra dicha discriminación por tamaños.

Por otra parte, se determinan las eficiencias como una relación entre el área de extinción, dispersión o absorción y el área proyectada de la partícula. Las áreas extinción, dispersión y absorción se calculan a partir de las secciones ópticas específicas, mediante las expresiones 2.6, 2.7 y 2.8 mientras que el área proyectada proviene de las medidas realizadas con microscopía TEM a partir de las muestras recogidas con el ESPnano (recogidos en el Anexo V).

En la Tabla 5.7 se muestran las eficiencias de extinción y dispersión calculadas.

Tabla 5.7 Eficiencias de extinción y dispersión

Velocidad	Medida (-)	Diámetro (nm)				
		50	85	140	215	350
Ralentí caliente	Q_{ext}	13.55	12.70	9.00	2.26	2.88
	Q_{disp}	5.82	5.28	3.21	0.85	1.20
50 km/h	Q_{ext}	1.17	1.85	1.73	3.12	43.16
	Q_{disp}	0.32	0.48	0.44	0.85	11.66
70 km/h	Q_{ext}	5.64	1.03	1.11	1.78	6.16
	Q_{disp}	1.43	0.19	0.19	0.37	1.59
100 km/h	Q_{ext}	3.05	1.01	0.60	1.43	2.28
	Q_{disp}	0.58	0.16	0.09	0.27	0.45
120 km/h	Q_{ext}	5.25	0.95	1.28	0.46	0.51
	Q_{disp}	1.37	0.18	0.25	0.09	0.13

Posteriormente, se representan las eficiencias para observar la influencia del tamaño de partículas y la velocidad de circulación del vehículo en su valor (Figuras 5.12 y 5.13).

En las eficiencias de extinción y dispersión se aprecian tendencias decrecientes para tamaños pequeños de partículas y un crecimiento para diámetros mayores, especialmente visible en las medidas de 50 km/h, 70 km/h y 100 km/h.

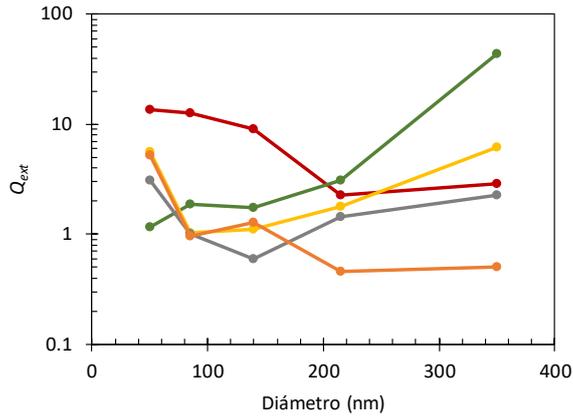


Figura 5.12 Eficiencias de extinción

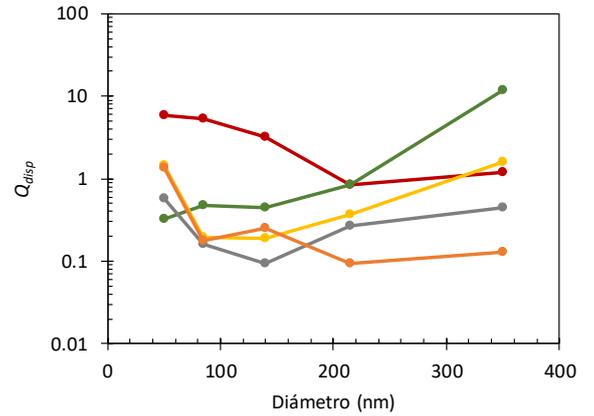


Figura 5.13 Eficiencias de dispersión

A partir de las eficiencias de extinción y dispersión, se puede determinar la eficiencia de absorción como diferencia de ambas, mediante la expresión 2.5 (Tabla 5.8).

Tabla 5.8 Eficiencia de absorción

Velocidad	Medida (-)	Diámetro (nm)				
		50	85	140	215	350
Ralentí caliente	Q_{abs}	7.73	7.41	5.78	1.42	1.68
50 km/h	Q_{abs}	0.85	1.38	1.29	2.26	31.50
70 km/h	Q_{abs}	4.21	0.83	0.92	1.41	4.57
100 km/h	Q_{abs}	2.47	0.85	0.51	1.17	1.83
120 km/h	Q_{abs}	3.88	0.77	1.03	0.36	0.38

Las eficiencias de absorción obtenidas se muestran en la Figura 5.14 para evaluar los resultados obtenidos.

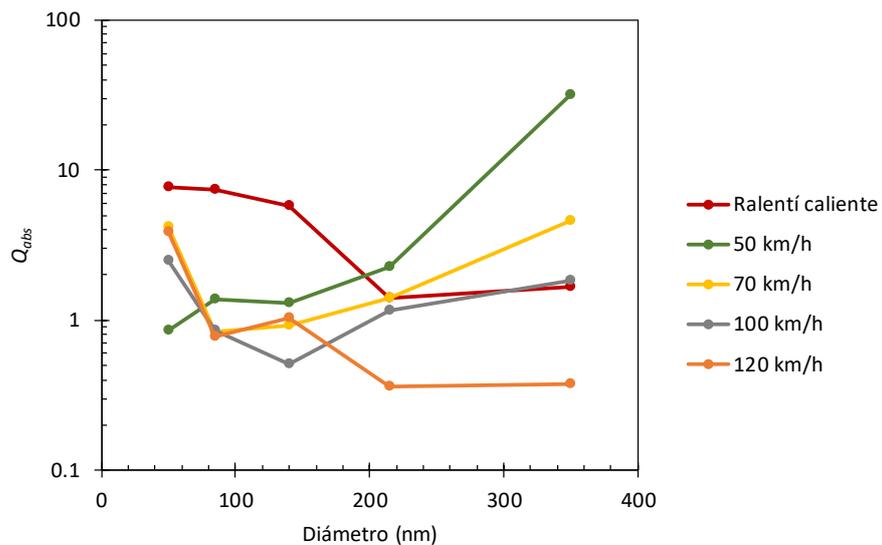


Figura 5.14 Eficiencias de absorción

La eficiencia de absorción sigue una tendencia similar a la de extinción y dispersión, con valores generalmente más altos para tamaños pequeños de partículas o para diámetros grandes.

CAPÍTULO 6

Conclusiones y trabajos futuros

6.1. Conclusiones

En el presente trabajo se han analizado detalladamente diferentes flujos de muestra procedentes de los gases de escape de un vehículo diésel, cuantificando la extinción, dispersión y absorción de las partículas suspendidas en el mismo. En este último apartado, se exponen las conclusiones que se desprenden de la elaboración de este proyecto, al mismo tiempo que se proponen diferentes recomendaciones para la realización de ensayos similares.

Las conclusiones obtenidas se pueden dividir, por tanto, en los siguientes campos:

- Instrumentación para la medida de propiedades ópticas en aerosoles
 - El albedo de las partículas emitidas en los gases de escape puede determinarse mediante la técnica EMS (*extinction-minus-scattering*), a partir de los valores de extinción y dispersión medidos sobre el mismo volumen de muestra. Para este estudio, de carácter fundamental, se ha requerido la implementación del DMA del SMPS para discretizar por tamaños el aerosol y así poder analizar las propiedades ópticas de partículas de hollín según su diámetro.
 - La medición de extinción y dispersión empleando el sistema CAPS PMssa proporciona una alta sensibilidad y robustez. Además, el equipo presenta una gran versatilidad para la realización de diferentes campañas de medidas, por su tamaño y su fácil de instalación.
- Medición y procesado de datos con el CAPS PMssa
 - De la experiencia con el equipo se extraen diferentes conclusiones sobre el mismo, como la necesidad de diluir el flujo para realizar las mediciones, ya que el equipo puede saturar, recomendando que cuando la pérdida de señal (*Loss*) alcance valores superiores a 800 Mm^{-1} se siga el protocolo de limpieza descrito en el Anexo I. Además, se recomienda realizar la referencia con el aire de la sala

de ensayos en modo manual y al comenzar las medidas, para evitar datos atípicos en las lecturas del equipo durante los ensayos.

- En medidas relativamente largas (más de dos minutos) puede ser necesario un procesado posterior de los coeficientes de extinción y dispersión medidos. Es importante aplicar correcciones para aquellos datos que carecen de sentido físico, como los que son negativos o los casos en que la dispersión es superior a la extinción. Para reducir la fluctuación de los resultados, se recomienda realizar una media móvil. En este proyecto se ha aplicado concretamente una media móvil gaussiana extendida a ± 5 valores.
- Caracterización de los flujos de muestra
 - Respecto del análisis del tamaño de partícula, se observa una clara influencia del modo de funcionamiento del vehículo en la distribución de tamaños (resultado ampliamente reportado en la bibliografía). La selección del modo de ralentí frío permite visualizar con claridad la influencia de la temperatura ambiente en las distribuciones de tamaños y obliga a la selección de diámetros de partículas más bajos.
 - Se han obtenido tendencias similares para los coeficientes de extinción, dispersión y absorción. En los tres casos, dichos coeficientes aumentan con el tamaño de partícula hasta diámetros intermedios (aprox. 140 nm), donde se alcanza el máximo, y disminuyen progresivamente para las partículas mayores.
 - Cuando se analizan las secciones ópticas específicas dicha tendencia se modifica como consecuencia de que las máximas concentraciones de partículas se encuentran para tamaños intermedios, decreciendo notablemente tanto las concentraciones de las más pequeñas como la de las más grandes.
 - En las eficiencias se observa un crecimiento tanto de la absorción como de la extinción a partir de cierto tamaño de partículas, donde la presencia de hidrocarburos se puede suponer poco significativa.
 - El albedo de dispersión simple presenta un mínimo para diámetros de partículas intermedios como consecuencia de dos efectos contrapuestos: por un lado, las partículas pequeñas tienen más hidrocarburos adsorbidos, que le confieren mayor reflectividad y, por otro lado, con el tamaño de la partícula aumenta más la dispersión que la absorción, tal y como predice la teoría de óptica de partículas. (Figura 6.1).

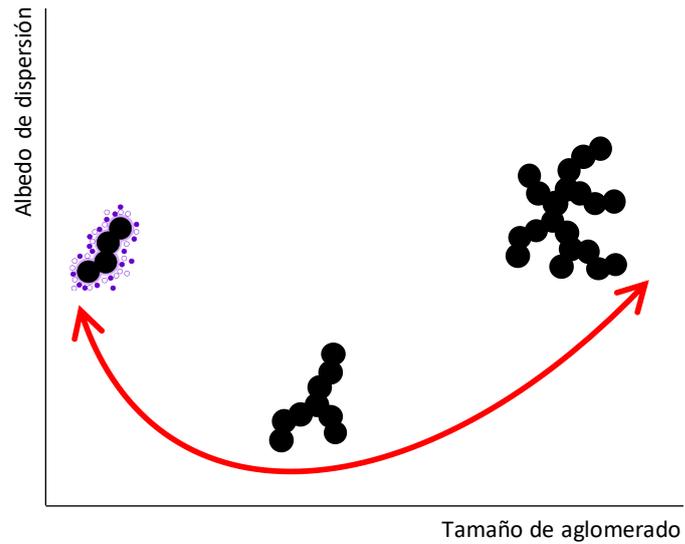


Figura 6.1 Dependencia del albedo de dispersión simple con el tamaño

La caracterización de flujos de muestra con el método seguido en el presente TFM ha permitido cuantificar el efecto de los aerosoles suspendidos en la atmósfera, pudiendo emplearse esta información para la realización de simulaciones de modelos climáticos o contrastar estimaciones anteriores.

6.2. Trabajos futuros

Por último, se citan varios trabajos futuros, que surgen como resultado de la realización de este proyecto y que se proponen para abordarlos en un futuro próximo:

- Llevar a cabo mediciones ópticas directas, sin dilución del flujo de muestra y aguas abajo de la trampa de partículas del vehículo diésel empleado en este TFM.
- Caracterizar ópticamente las partículas procedentes de diferentes procesos de combustión:
 - En vehículos que empleen gasolina como carburante para valorar la influencia del combustible en la absorción de energía por parte de las partículas de los gases de escape.
 - En el aerorreactor de un avión comercial, para estudiar la extinción, dispersión y absorción de las partículas emitidas durante su funcionamiento.
 - Sobre las partículas presentes en los gases de escape de una caldera doméstica de biomasa, para poder cuantificar su impacto medioambiental.
- Modelar las propiedades ópticas de las partículas de hollín y contrastar con los resultados experimentales obtenidos.
- Determinar simultáneamente a la caracterización óptica con CAPS PM_{ss} el tamaño y la forma (radio de giro, dimensión fractal, prefactor) de los aglomerados de hollín, para calcular las secciones ópticas específicas y las eficiencias en todos los trabajos experimentales propuestos.

Referencias

- [1] Modini, R.; Corbin, J.; Brem, B.; Irwin, M.; Bertò, M.; Pileci, R.; Fetfatzis, P.; Eleftheriadis, K.; Henzing, B.; Moerman, M.; Liu, F.; Müller, T.; Gysel, M. “*Detailed characterization of the CAPS single-scattering albedo monitor (CAPS PM_{ss}) as a field-deployable instrument for measuring aerosol light absorption with the extinction-minus-scattering method*”. Atmospheric Measurement Techniques, 2021. 14. 819-851. DOI: 10.5194/amt-14-819-2021.
- [2] Martos, F. Tesis Doctoral “*Caracterización morfológica de partículas diésel*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2006.
- [3] Viera, E. Proyecto Fin de Carrera “*Desarrollo de una interfaz de usuario para la determinación de la dimensión fractal de aglomerados*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2014.
- [4] Moya, G. Trabajo Fin de Grado “*Modelado del número de coordinación de aglomerados tridimensionales y aplicación al análisis fractal*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2018.
- [5] Expósito, J. J. Tesis Doctoral “*Modelado geométrico para el análisis fractal de aglomerados de hollín emitidos en procesos de combustión*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2019.
- [6] Díaz, J. Trabajo Fin de Grado “*Modelado de las propiedades ópticas de distintos aerosoles atmosféricos*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2017.
- [7] Rubio, S. Trabajo Fin de Máster “*Modelado de la reflectancia de superficies nevadas contaminadas con partículas de hollín*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2018.
- [8] González, S. Trabajo Fin de Grado “*Modelado del efecto de la distribución de tamaños de partículas sobre el oscurecimiento de superficies nevadas*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2019.

- [9] González, S. Trabajo Fin de Máster “*Revisión de métodos para el cálculo de las propiedades de aglomerados de hollín*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2021.
- [10] Zhao, W.; Xu, X.; Dong, M.; Chen, W.; Gu, X.; Hu, C.; Huang, Y.; Gao, X.; Huang, W.; Zhang, W. “*Development of a cavity-enhanced aerosol albedometer*”, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 2551–2566. URL: <https://doi.org/10.5194/amt-7-2551-2014>, 2014
- [11] Díaz, C. G. Tesis Doctoral “*Estudio del Carbono Negro (Black Carbon) contenido en partículas suspendidas en ambientes urbanos*”, 2016. URL: https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/2244/1/CARLOS%20IAZ_TESIS%20MCTA.pdf
- [12] Khalizov, A. F.; Hogan, B.; Qiu, C.; Petersen, E. L.; Zhang, R. “*Characterization of Soot Aerosol Produced from Combustion of Propane in a Shock Tube*”, *Aerosol Science and Technology*, 46:8, 925-936, 2012. DOI: 10.1080/02786826.2012.683839
- [13] Moms Clean Air Force. “*Hollín y carbono negro*”, 2015. URL: https://www.momscleanairforce.org/wp-content/uploads/2015/03/hollin_y_carbono_negro.pdf
- [14] Bond, T. C. “*Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment*”, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 5380–5552, 2013. DOI: 10.1002/jgrd.50171
- [15] Hernández, J.J.; Rodríguez, J.; Sanz, J. “*Transmisión de calor para ingenieros*”, Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, 2010. ISBN 978-84-8427-737
- [16] Fraknoi, A.; Morrison, D.; Wolff, S.C. “*Astronomy*”, OpenStax, 2016. URL: <https://openstax.org/books/astronomy/pages/5-1-the-behavior-of-light>
- [17] Vendrell, M. “*Interacción Luz – Materia*”, Óptica cristalina, 85-102. URL: <http://www.fempatrimoni.cat/www-crista/OPTICA/4-interaccio.PDF>
- [18] Lapuerta, M.; Armas, O.; Gómez, A. “*Diesel Particle Size Distribution Estimation from Digital Image Analysis*”, *Aerosol Science and Technology*, 37:4, 369-381, 2003. DOI: 10.1080/02786820300970
- [19] The European Space Agency. “*Reflecting in Earth’s albedo*”, 2013. URL: https://www.esa.int/Applications/Observing_the_Earth/Reflecting_on_Earth_s_albedo
- [20] Onasch, T. B.; Massoli, P.; Keegan, P. L.; Hills, F. B.; Bacon, F. W.; Freedman, A. “*Single Scattering Albedo Monitor for Airborne Particulates*”, *Aerosol Science and Technology*, 49:267–279, 2015. DOI: 10.1080/02786826.2015.1022248

- [21] Abol-Fotouh, D.; Dö, B.; Zapata Arteaga, O.; Mez, X.; Reparaz, J.; Laromaine, A.; Roig, A.; Campoy-Quiles, M. “*Farming thermoelectric paper. Energy & Environmental Science*”. 12, 2019. DOI: 10.1039/c8ee03112f.
- [22] Slowik, J. G.; Cross, E. S.; Han, J.; Davidovits, P.; Onasch, T. B.; Jayne, J. T.; Williams, L. R.; Canagaratna, M. R.; Worsnop, D. R.; Chakrabarty, R. K.; Moosmüller, H.; Arnott, W. P.; Schwarz, J. P.; Gao, R.; Fahey, D. W.; Kok, G. L.; Petzold, A. “*An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles*”, *Aerosol Science and Technology*, 41:3, 295-314, 2007. DOI: 10.1080/02786820701197078
- [23] NOAA Research. “*Continuous Light Absorption Photometer (CLAP)*”, U.S. Department of Commerce, National Oceanic & Atmospheric Administration. URL: https://gml.noaa.gov/aero/instrumentation/clap_desc.html
- [24] Subramanian, R.; Roden, C. A.; Boparai, P.; Bond, T. C. “*Yellow beads and missing particles: trouble ahead for filter-based absorption measurements*”, *Aerosol Sci. Tech.*, 41, 630–637, 2007. DOI: 10.1080/02786820701344589
- [25] EPA Staff for the AAMMS Advisory Meeting, “*White Paper on PM Light Extinction Measurements*”, 2010. URL: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/casac/ExtinctionMonitoringWhitePaper01-22-10.pdf>
- [26] Moosmüller, H.; Varma, R.; Arnott, W. P. “*Cavity Ring-Down and Cavity-Enhanced Detection Techniques for the Measurement of Aerosol Extinction*”, *Aerosol Science and Technology*, 39:1, 30-39, 2005. DOI: 10.1080/027868290903880
- [27] Virkkula, A.; Ahlquist, N. C.; Covert, D. S.; Sheridan, P. J.; Arnott, W. P.; Ogren, J. A. “*A Three-Wavelength Optical Extinction Cell for Measuring Aerosol Light Extinction and Its Application to Determining Light Absorption Coefficient*”, *Aerosol Science and Technology*, 39:1, 52-67, 2005. DOI: 10.1080/027868290901918
- [28] Jordan, C. E.; Anderson, B. E.; Beyersdorf, A. J.; Corr, C. A.; Dibb, J. E.; Greenslade, M. E.; Martin, R. F.; Moore, R. H.; Scheuer, E.; Shook, M. A.; Thornhill, K. L.; Troop, D.; Winstead, E. L.; Ziemba, L. D. “*Spectral aerosol extinction (SpEx): a new instrument for in situ ambient aerosol extinction measurements across the UV/visible wavelength range*”, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 4755–4771, 2015. DOI: 10.5194/amt-8-4755-2015
- [29] Sedlacek, A.J. “*Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS PMex) Monitor Instrument Handbook*”, U.S. Department of Energy, 2016. URL: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1251390>

- [30] Massoli, P.; Keababian, P. L.; Onasch, T.B.; Hills, F. B.; Freedman, A. (2010) “*Aerosol Light Extinction Measurements by Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS) Spectroscopy: Laboratory Validation and Field Deployment of a Compact Aerosol Particle Extinction Monitor*”, *Aerosol Science and Technology*, 44:6, 428-435, 2010. DOI: 10.1080/02786821003716599
- [31] Droplet Measurement Technologies. “*Photoacoustic Extinctionmeter (PAX), Operator Manual DOC-0301*”, 2014. URL: <https://www.dropletmeasurement.com/manual/operations-manual-photoacoustic-extinctionmeter-pax/>
- [32] Aerodyne Research, Inc. “*Operating Manual – CAPS PMssa*”, 2021. URL: www.aerodyne.com
- [33] IceCube South Pole Neutrino Observatory. “*Optimizing the eyeballs of the IceCube Neutrino Observatory*” 2020. URL: <http://www.eldiamaslargodemivida.com/es/2012/06/27/como-funciona-icecube-i-los-modulos-opticos-doms/>
- [34] Keababian, P.; Wood, E. C.; Herndon, S. C.; Freedman, A. “*A Practical Alternative to Chemiluminescence-Based Detection of Nitrogen Dioxide: Cavity Attenuated Phase Shift Spectroscopy*”, *Environmental Science & Technology* Vol. 42, N° 16, 2008.
- [35] Sanchis, E. “*Diodo emisor de luz (LED)*”, 2008. URL: https://www.uv.es/~esanchis/cef/pdf/Temas/B_T3.pdf
- [36] Herreros, J. M. PFC “*Estudio experimental sobre incertidumbres de tamaños de partículas en un sistema motor – minitúnel – SMPS*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2004.
- [37] Diario Oficial de la Unión Europea “*Reglamento Delegado (UE) N° 134/2014 de la Comisión de 16 de diciembre de 2013, respecto a los requisitos de eficacia medioambiental y rendimiento de la unidad de propulsión*”, 2013. URL: <http://infonorma.gencat.cat/pdf/20197348.pdf>
- [38] United Nations. “*United Nations Global Technical Regulation on the Evaporative emission test procedure for the Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure (WLTP EVAP)*”, 2004. URL: https://unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29r-1998agr-rules/GTR15-am5-For_Registry_EN.pdf.
- [39] Ezzeddine, W.; Schutz, J.; Rezg, N. “*Pitot sensor air flow measurement accuracy: Causal modelling and failure risk analysis. Flow Measurement and Instrumentation*”, 2019;65:7-15. DOI: 10.1016/j.flowmeasinst.2018.10.021
- [40] UltimateSPECS. “*Peugeot 3008 II 1.6 BlueHDi 120 EAT6 Allure Ficha Técnica*”, 2016. URL: <https://www.ultimatespecs.com/es/car-specs/Peugeot/107596/Peugeot-3008-II-16-BlueHDi-120-EAT6-Allure.html>

- [41] Pérez, F. Proyecto Fin de Carrera “*Puesta a punto de un sistema de dilución de gases de escape para la medición de distribuciones de partículas con doble dilutor*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2011.
- [42] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) “*ESPnano Characterizes Hazardous Airborne Particles in the Workplace*”, 2020. URL: <https://www.cdc.gov/niosh/mining/content/ESPnano.html>
- [43] Domínguez, V. M. Trabajo Fin de Máster “*Puesta a punto de un sistema para la medida de emisiones de gases y partículas contaminantes en ensayos en banco de rodillos*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2019.
- [44] Abarth Racing. “*WLTP y RDE: Nuevos ensayos para la certificación del consumo de combustible, emisiones de CO₂ y otros contaminantes*”. URL: <https://www.abarth.es/wltp-y-rde>
- [45] Universidad Católica de Valencia “San Vicente Mártir”, “*Método gaussiano de suavización de datos experimentales*” Nereis. Revista Iberoamericana Interdisciplinar de Métodos, Modelización y Simulación, 6, 47-67, 2013. ISSN 1888-8550
- [46] Gómez, A. Tesis Doctoral “*Metodología para determinar distribuciones de tamaños de partículas diésel mediante un sistema de medida de movilidad eléctrica*”, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha, 2006.
- [47] Tutuianu, M.; Marotta, A.; Steven, H.; Ericsson, E.; Haniu, T.; Ichikawa, N.; Ishii, H. “*Development of a World-wide Worldwide harmonized Light duty driving Test Cycle (WLTC)*”, 2014. URL: <https://unece.org/DAM/trans/doc/2014/wp29grpe/GRPE-68-03e.pdf>
- [48] Moosmuller, H.; Arnott, W. “*Particle Optics in the Rayleigh Regime*”, Journal of the Air & Waste Management Association, 59, 1028-31, 2009. DOI: 10.3155/1047-3289.59.9.1028
- [49] Liu, F.; Yon, J.; Fuentes, A.; Lobo, P.; Smallwood, G. J.; Corbin, J. C. “*Review of recent literature on the light absorption properties of black carbon: Refractive index, mass absorption cross section, and absorption function*”, Aerosol Science and Technology, 2019. DOI: 10.1080/02786826.2019.1676878
- [50] Reza Kholghy, M.; DeRosa, V. G. “*Morphology, composition and optical properties of jet engine-like soot made by a spray flame*”, Elsevier, 2021. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111480

ANEXO I

Protocolo de limpieza del CAPS

PMssa

El muestreo de aerosoles procedentes de máquinas térmicas cuya concentración en partículas de hollín puede ser elevada obliga a considerar la limpieza de los espejos que forman parte del equipo y que arrastrarían pérdidas de sensibilidad en las medidas o incluso medidas erróneas.

El estado de los espejos se cuantifica mediante la variable de pérdida óptica *Loss*, mostrada tanto en pantalla como en los archivos de datos. En condiciones óptimas la pérdida debe encontrarse entre 400 Mm^{-1} y 550 Mm^{-1} , aunque la pérdida de señal no será apreciable hasta un valor aproximado de 800 Mm^{-1} .

Los espejos son fáciles de limpiar, ya que sus recubrimientos son robustos, y deben tratarse como cualquier película óptica multicapa. En la manipulación de los espejos se recomienda el uso de guantes, para evitar la contaminación de los mismos.

A continuación, se indican tanto los elementos necesarios para llevar a cabo la limpieza como el procedimiento a seguir.

- Recursos necesarios
 1. Pañuelo para lentes de alta calidad (se recomiendan los de ThorLabs)
 2. Metanol y acetona espectroscópicos o de grado HPLC
 3. Recipiente de vidrio con cuentagotas
 4. Fuente de aire libre de partículas o Aeroduster
 5. Un soporte donde sostener los espejos de 1" mientras que se limpian. Puede ser un bloque de plástico o teflón con una cuña. Una opción es adquirir los bloques que vende CRD Optics con este propósito (<http://www.crd-optics.com/crd-blocks.html>). En caso de no disponer de dicho soporte, se utiliza el cartón negro que se encuentra junto a los pañuelos de lentes, ya que es una superficie fina que no desprende pequeñas fibras como sí pudieran hacer los pañuelos.

6. Se recomienda encarecidamente el uso de una lupa para verificar que, una vez limpiados los espejos, no tienen ningún tipo de partícula o marca de humedad en su superficie.
- Desacoplar el detector de fotodiodos de vacío de la celda de muestra
 1. Utilizar una llave para aflojar los tornillos de la tapa localizada en el extremo de la celda de muestra (lado opuesto al LED).
 2. Utilizar la conexión de pines para desconectar el cable.

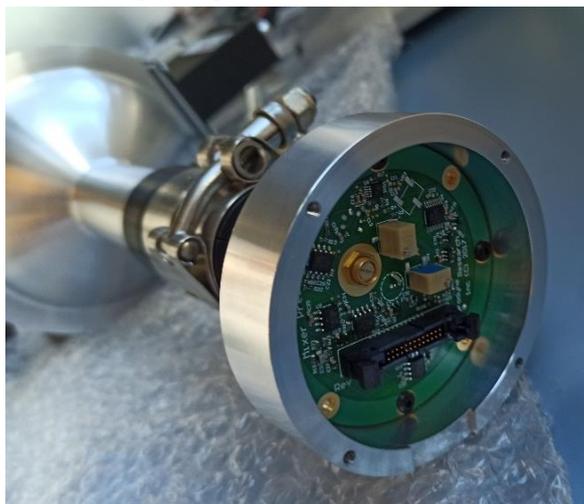


Figura A.1 Placa base del fotodetector

- Desconectar el módulo PMT
 1. Retirar los dos cables del módulo PMT



Figura A.2 Módulo PMT

- Desconectar el LED
 1. Emplear el puerto (blanco) ubicado en la placa base para desconectar los cables rojo y negro del LED

- Retirar la celda de muestra del equipo
 1. Desconectar los accesorios Swagelock (con forma de T) conectados a la celda de muestra y que son utilizados para el flujo de purga.
 2. Quitar los dos tornillos (8-32) que sujetan la celda a la placa base
 3. Retirar la celda
- Sacar los espejos de la celda
 1. Comenzando por un extremo, desenroscar el soporte de la óptica, asegurándose de mantener la celda en posición vertical

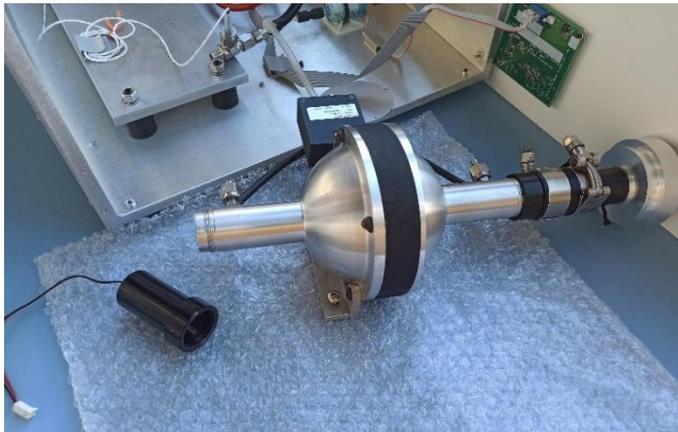


Figura A.3 Celda muestral con el LED extraído

2. Retirar la junta tórica del espejo con unas pinzas, que puede estar también ubicada en la parte interna del soporte de la óptica. No perder dicha junta, es necesaria para el correcto funcionamiento del equipo.

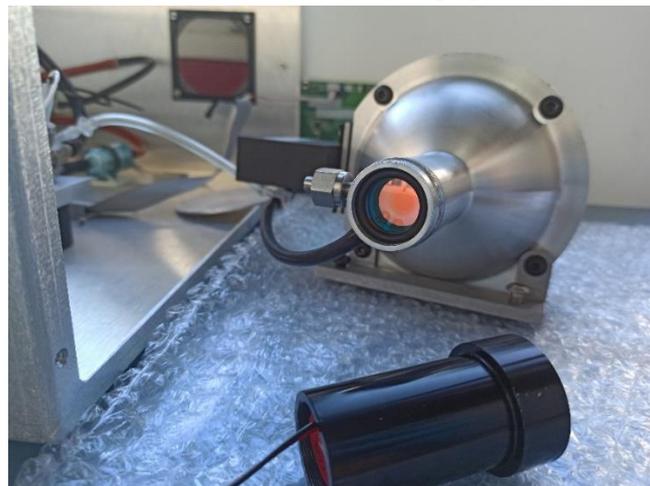


Figura A.4 Espejo y junta tórica

3. Poner la celda boca abajo y dejar que el espejo salga. Es posible que sea necesario dar unos toques suaves a la celda.
4. Repetir el procedimiento para extraer el segundo espejo

- Limpiar los espejos

1. En un entorno razonablemente limpio de partículas, colocar el espejo sobre el bloque de sujeción o la superficie de apoyo elegida. Si se limpia el espejo por ambas superficies, se recomienda empezar por el área no marcada primero y, posteriormente, terminar con la superficie con la marca circular.
2. Coloque el borde más cercano de una hoja para limpiar lente en el espejo y deje caer una gota disolvente sobre el papel, empleando los dosificadores. Importante no echar demasiado ya que el exceso de humedad en los espejos puede dejar señales, impidiendo una adecuada limpieza de los espejos.
3. Cuando el espejo se moje por completo pasar el papel de la lente hacia usted. Repetir varias veces, primero con acetona y luego con metanol. Por recomendación del fabricante, se deben realizar al menos 6 pasadas con acetona y 6 con metanol. Con la práctica, se requerirá como mínimo de 2 pañuelos de lentes por cada superficie a limpiar, haciendo las 6 pasadas de acetona con un pañuelo y, posteriormente, las otras 6 de metanol con otro. Importante que las pasadas con el mismo pañuelo se realicen en zonas no utilizadas para limpiar previamente.

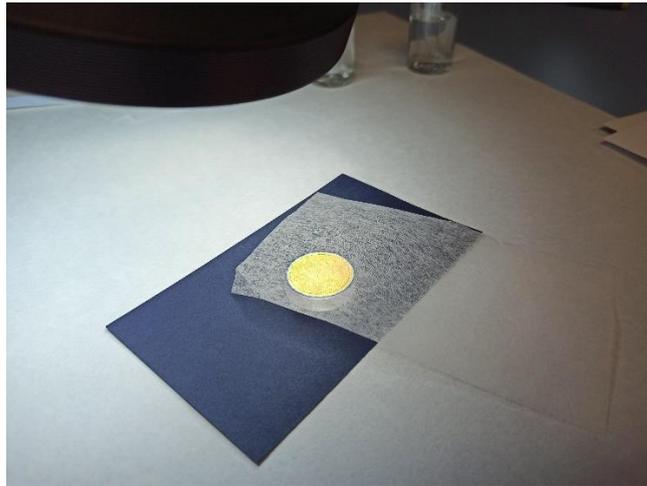


Figura A.5 Espejo del CAPS PMssa

4. Utilizar aire seco o emisiones de Aeroduster para eliminar el exceso del disolvente. (opcional)
5. Revisar con la lupa si, una vez realizada la limpieza en ambas superficies, queda algún resto o partícula. Si se observa aún suciedad, volver a limpiar los espejos tantas veces como sea necesario antes de colocarlos.



Figura A.6 Lupa utilizada en la limpieza de los espejos

- Colocar nuevamente los espejos
 1. Ubicar el lado curvo del espejo en un extremo de la celda, asegurándose que está bien asentado.
 2. Colocar la junta tórica en la superficie trasera del espejo.
 3. Atornillar los portaópticos de la celda. Deben atornillarse con firmeza, pero no demasiado, ya que la rosca en el aluminio podría romperse.
 4. Repetir con el otro espejo

- Ubicar nuevamente la celda en su posición en el equipo
 1. Vuelva a atornillar la celda de muestra a la placa base con los dos tornillos de $\frac{1}{4}$ -20
 2. Conectar nuevamente el puerto de pines de la placa base del detector de fotodiodos de vacío. Tener cuidado con no girar el cilindro de metal donde se encuentra el detector.
 3. Volver a colocar los Swagelocks a las conexiones del flujo de purga, manteniendo la alineación como antes.
 4. Reconectar los cables de alimentación y potencia de salida del módulo PMT.
 5. Volver a conectar los cables al bloque de alimentación, con cuidado que coincidan el color de los cables: el negro con el negro y el rojo con el rojo.
 6. Colocar la tapa trasera con tornillos
 7. Volver a conectar el cable de alimentación y encender el equipo.

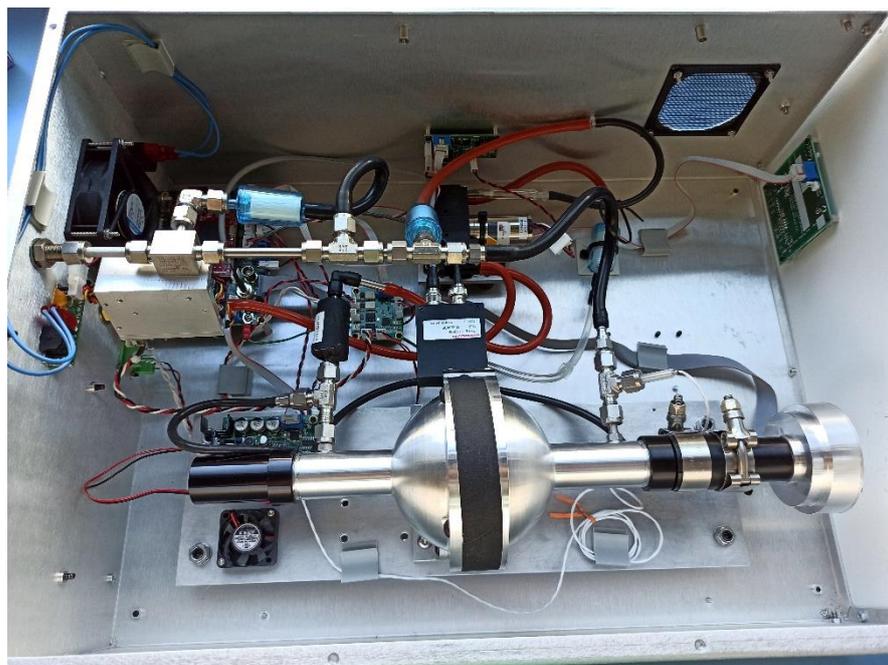


Figura A.7 Distribución de los componentes en el CAPS PMssa

Aprender a limpiar los espejos requiere de práctica y paciencia. Si se intenta limpiar los espejos y los resultados son peores que antes, o si no mejoran, repita el proceso. Asegúrese de que no haya polvo u otra contaminación de partículas en la superficie del espejo. Una sola partícula visible es suficiente para provocar una pérdida óptica sustancial. Evite realizar esta operación en ambientes con una alta humedad relativa, ya que la evaporación de los disolventes puede provocar la condensación de agua líquida en los espejos.

ANEXO II

Composición química de los gases de escape

Mediante el equipo MEXA se analiza la composición química en gases nocivos del escape del vehículo. En la Tabla A.1 se muestra la composición química de los gases de escape.

Tabla A.1 Concentración en compuestos químicos de los gases de escape

Velocidad	Medida	CO(L) (ppm en vol.)	CO(H) (ppm en vol.)	CO ₂ (vol %)	NO (ppm en vol.)	THC (ppmC en vol.)	CH ₄ (ppmC en vol.)	non- CH ₄ (ppmC en vol.)	NO _x (ppm en vol.)
Ralentí frío	Prom.	990.45	977.53	2.42	0.00	0.78	0.00	0.84	0.00
	Desv.	59.92	46.74	0.23	0.00	0.11	0.11	0.21	0.00
Ralentí caliente	Prom.	6.19	14.17	1.66	51.16	10.33	3.87	6.24	55.81
	Desv.	5.20	5.89	0.06	72.36	10.80	6.99	3.43	78.94
50 km/h	Prom.	4.32	8.87	5.26	0.19	4.04	3.11	0.75	0.22
	Desv.	0.96	1.05	0.26	0.28	1.69	5.70	4.33	0.32
70 km/h	Prom.	4.34	6.83	7.93	18.64	4.77	3.59	0.97	29.11
	Desv.	0.67	3.37	0.18	26.37	2.98	6.13	3.50	41.19
100 km/h	Prom.	7.26	9.63	9.43	21.31	3.00	2.60	0.26	26.65
	Desv.	2.70	0.69	0.01	30.15	0.57	3.91	3.56	37.70
120 km/h	Prom.	92.95	92.44	10.93	5.74	2.81	2.99	0.00	5.88
	Desv.	120.00	118.55	0.30	8.11	1.53	2.47	1.09	8.32

ANEXO III

Información analítica del gasóleo

El combustible empleado en los ensayos es un gasóleo de primer llenado de la empresa Repsol S.A, con una fórmula molecular promedio $C_{14.61}H_{27.38}$. A continuación, se muestra en la Tabla A.2 sus propiedades:

Tabla A.2 Propiedades físicas del gasóleo empleado en la experimentación

Característica	Unidad	Método	Resultado
Densidad a 15°C	kg/m ³	ASTM D-4052	839.5
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	ASTM D-445	2.47
Punto de inflamación	°C	ASTM D-93	79
Punto de enturbiamiento	°C	ASTM D-2500	-33
Punto de obstrucción filtro frío	°C	UNE EN 116	-34
Azufre	mg/kg	UNE EN ISO 20846	2
Corrosión al cobre (3h a 50°C)	-	ASTM D-130	1A
Destilación		ASTM D-86	
65% Recogido	°C	ASTM D-86	260.5
85% Recogido	°C	ASTM D-86	272.4
95% Recogido	°C	ASTM D-86	288.9
Índice de cetano	-	ASTM D-4737	48.0
N° cetano derivado	-	UNE EN 15195	56.0
Agua	%P	UNE EN ISO 12937	0.006
Cenizas	%P	ASTM D-482	<0.01
Partículas sólidas	mg/kg	UNE EN 12662	8
Residuo carbonoso (10%(v/v))	%v/v	ASTM D-4530	0.04
Lubricidad, WSD a 60°	µm	UNE EN ISO 12156-1	330
Aspecto	-	VISUAL	BYT
Estabilidad a la oxidación	g/m ³	UNE EN ISO 12205	6.5
Contenido en FAME	%V	UNE EN 14078	<0.05

ANEXO IV

Concentración de partículas en los gases de escape

A continuación, se recogen las concentraciones en partículas ($\#/cm^3$) de los gases de escape para las distintas velocidades estudiadas (Tabla A.3).

Tabla A.3 Concentraciones en $\#/cm^3$ de los flujos de escape

Diámetro (nm)	Velocidad											
	Ralentí frío		Ralentí caliente		50 km/h		70 km/h		100 km/h		120 km/h	
	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.	Prom.	Desv.
11.3	1.5E+06	2.0E+06	5.0E+04	7.9E+04	1.7E+04	1.6E+04	8.8E+04	1.6E+05	1.1E+03	1.3E+03	7.1E+03	1.4E+04
11.8	1.5E+06	1.8E+06	8.0E+04	1.2E+05	2.3E+04	2.1E+04	6.3E+04	1.2E+05	2.4E+03	2.7E+03	1.1E+04	2.2E+04
12.2	1.1E+06	1.1E+06	8.4E+04	1.1E+05	2.0E+04	1.9E+04	3.1E+04	5.7E+04	3.4E+03	3.1E+03	7.3E+03	1.5E+04
12.6	1.0E+06	1.0E+06	1.1E+05	1.2E+05	2.7E+04	2.2E+04	2.1E+04	3.9E+04	3.6E+03	3.1E+03	5.1E+03	1.0E+04
13.1	1.4E+06	1.2E+06	1.7E+05	1.6E+05	4.1E+04	2.7E+04	1.9E+04	3.0E+04	6.1E+03	5.9E+03	3.9E+03	7.6E+03
13.6	1.5E+06	1.2E+06	1.9E+05	1.6E+05	4.7E+04	3.0E+04	1.5E+04	2.2E+04	8.4E+03	6.4E+03	2.7E+03	5.4E+03
14.1	1.7E+06	1.3E+06	2.1E+05	1.4E+05	5.8E+04	3.3E+04	1.4E+04	1.5E+04	1.0E+04	7.4E+03	2.0E+03	3.7E+03
14.6	1.9E+06	1.3E+06	2.2E+05	1.2E+05	6.6E+04	3.5E+04	1.3E+04	1.0E+04	1.3E+04	8.3E+03	1.4E+03	2.3E+03
15.1	2.2E+06	1.4E+06	2.2E+05	1.0E+05	8.0E+04	3.9E+04	1.6E+04	1.1E+04	2.0E+04	1.2E+04	1.4E+03	2.1E+03
15.7	3.0E+06	1.7E+06	2.6E+05	9.4E+04	1.1E+05	4.7E+04	2.3E+04	1.3E+04	3.2E+04	1.6E+04	1.9E+03	2.3E+03
16.3	3.3E+06	1.7E+06	2.4E+05	7.7E+04	1.3E+05	5.3E+04	2.7E+04	1.5E+04	3.9E+04	2.3E+04	3.6E+03	5.5E+03
16.8	3.1E+06	1.4E+06	1.8E+05	4.9E+04	1.2E+05	4.6E+04	2.7E+04	1.4E+04	4.6E+04	2.4E+04	6.6E+03	1.0E+04
17.5	4.8E+06	1.9E+06	2.1E+05	5.3E+04	1.9E+05	6.7E+04	5.0E+04	2.2E+04	8.0E+04	3.8E+04	1.7E+04	2.7E+04
18.1	4.5E+06	1.6E+06	1.6E+05	3.7E+04	1.8E+05	6.2E+04	5.3E+04	2.3E+04	8.6E+04	4.2E+04	1.9E+04	2.9E+04
18.8	5.7E+06	1.8E+06	1.5E+05	3.2E+04	2.4E+05	7.0E+04	8.0E+04	3.2E+04	1.2E+05	5.2E+04	2.3E+04	3.2E+04
19.5	6.1E+06	1.7E+06	1.3E+05	2.3E+04	2.7E+05	7.3E+04	9.5E+04	3.7E+04	1.5E+05	6.0E+04	2.4E+04	2.7E+04
20.2	6.4E+06	1.6E+06	1.1E+05	2.4E+04	2.9E+05	7.9E+04	1.2E+05	4.0E+04	1.8E+05	6.3E+04	2.5E+04	2.3E+04
20.9	6.6E+06	1.6E+06	9.7E+04	1.6E+04	3.2E+05	8.0E+04	1.4E+05	4.5E+04	2.1E+05	7.0E+04	2.9E+04	2.2E+04
21.7	7.8E+06	1.9E+06	1.0E+05	1.5E+04	4.0E+05	8.6E+04	1.9E+05	5.6E+04	2.8E+05	8.2E+04	3.9E+04	2.5E+04
22.5	8.1E+06	2.0E+06	9.7E+04	1.4E+04	4.3E+05	9.2E+04	2.3E+05	6.1E+04	3.4E+05	8.9E+04	5.0E+04	3.2E+04
23.3	8.3E+06	2.1E+06	9.5E+04	1.0E+04	4.8E+05	9.1E+04	2.8E+05	6.7E+04	4.1E+05	9.5E+04	6.5E+04	4.1E+04
24.1	8.4E+06	2.3E+06	9.3E+04	8.5E+03	5.2E+05	9.1E+04	3.4E+05	7.3E+04	4.8E+05	1.0E+05	8.3E+04	4.7E+04
25	9.4E+06	2.8E+06	1.0E+05	1.2E+04	6.3E+05	1.0E+05	4.4E+05	8.5E+04	6.3E+05	1.2E+05	1.2E+05	6.6E+04
25.9	9.3E+06	3.0E+06	1.0E+05	1.3E+04	6.8E+05	9.0E+04	5.2E+05	8.9E+04	7.4E+05	1.3E+05	1.6E+05	8.1E+04

26.9	1.0E+07	3.6E+06	1.2E+05	9.4E+03	8.1E+05	9.8E+04	6.6E+05	1.0E+05	9.3E+05	1.4E+05	2.3E+05	1.1E+05
27.9	9.7E+06	3.8E+06	1.2E+05	1.2E+04	8.6E+05	9.3E+04	7.5E+05	9.1E+04	1.0E+06	1.3E+05	3.0E+05	1.4E+05
28.9	9.4E+06	4.1E+06	1.3E+05	1.3E+04	9.1E+05	9.2E+04	8.5E+05	9.1E+04	1.2E+06	1.4E+05	3.8E+05	1.6E+05
30	9.9E+06	4.7E+06	1.4E+05	1.4E+04	1.0E+06	1.0E+05	1.0E+06	9.6E+04	1.4E+06	1.4E+05	5.1E+05	2.0E+05
31.1	9.3E+06	4.9E+06	1.4E+05	1.2E+04	1.1E+06	9.7E+04	1.2E+06	8.6E+04	1.6E+06	1.4E+05	6.3E+05	2.3E+05
32.2	8.7E+06	5.0E+06	1.5E+05	1.4E+04	1.2E+06	1.0E+05	1.3E+06	7.6E+04	1.8E+06	1.3E+05	7.6E+05	2.7E+05
33.4	8.6E+06	5.4E+06	1.7E+05	1.7E+04	1.3E+06	1.2E+05	1.6E+06	7.3E+04	2.1E+06	1.3E+05	1.0E+06	3.1E+05
34.6	7.8E+06	5.2E+06	1.7E+05	1.7E+04	1.4E+06	1.5E+05	1.7E+06	7.3E+04	2.3E+06	1.2E+05	1.2E+06	3.4E+05
35.9	7.5E+06	5.2E+06	1.9E+05	1.7E+04	1.6E+06	1.6E+05	2.0E+06	9.6E+04	2.7E+06	1.5E+05	1.5E+06	4.0E+05
37.2	6.6E+06	4.8E+06	2.0E+05	2.0E+04	1.6E+06	1.8E+05	2.2E+06	9.4E+04	2.9E+06	1.5E+05	1.8E+06	4.3E+05
38.5	5.6E+06	4.3E+06	2.0E+05	1.9E+04	1.7E+06	2.0E+05	2.3E+06	1.1E+05	3.1E+06	1.6E+05	2.1E+06	4.8E+05
40	5.5E+06	4.3E+06	2.4E+05	2.3E+04	2.0E+06	2.6E+05	2.9E+06	1.4E+05	3.9E+06	2.0E+05	2.8E+06	5.9E+05
41.4	4.2E+06	3.4E+06	2.3E+05	2.6E+04	1.9E+06	2.6E+05	2.9E+06	1.5E+05	3.8E+06	2.0E+05	3.0E+06	5.6E+05
42.9	3.7E+06	3.0E+06	2.5E+05	2.4E+04	2.1E+06	3.1E+05	3.3E+06	1.9E+05	4.4E+06	2.5E+05	3.6E+06	6.5E+05
44.5	3.2E+06	2.6E+06	2.8E+05	2.6E+04	2.3E+06	3.6E+05	3.7E+06	2.4E+05	4.8E+06	3.1E+05	4.2E+06	6.7E+05
46.1	2.6E+06	2.1E+06	2.8E+05	2.9E+04	2.3E+06	3.8E+05	3.9E+06	2.8E+05	5.1E+06	3.6E+05	4.7E+06	6.5E+05
47.8	2.2E+06	1.7E+06	3.1E+05	3.2E+04	2.5E+06	4.3E+05	4.3E+06	3.5E+05	5.6E+06	4.3E+05	5.5E+06	6.5E+05
49.6	1.9E+06	1.4E+06	3.3E+05	3.4E+04	2.6E+06	4.9E+05	4.8E+06	4.1E+05	6.2E+06	5.3E+05	6.4E+06	6.7E+05
51.4	1.6E+06	1.0E+06	3.3E+05	3.4E+04	2.7E+06	5.2E+05	5.0E+06	4.7E+05	6.4E+06	6.0E+05	6.9E+06	6.0E+05
53.3	1.4E+06	8.0E+05	3.6E+05	3.6E+04	2.8E+06	5.7E+05	5.4E+06	5.5E+05	6.9E+06	7.0E+05	7.9E+06	5.9E+05
55.2	1.2E+06	5.8E+05	3.6E+05	3.8E+04	2.8E+06	5.8E+05	5.6E+06	6.1E+05	7.1E+06	7.5E+05	8.5E+06	5.1E+05
57.3	1.1E+06	4.7E+05	4.1E+05	3.8E+04	3.1E+06	6.7E+05	6.3E+06	7.1E+05	8.0E+06	9.1E+05	1.0E+07	4.8E+05
59.4	1.0E+06	3.5E+05	4.1E+05	4.2E+04	3.1E+06	6.9E+05	6.5E+06	7.8E+05	8.1E+06	9.7E+05	1.1E+07	3.8E+05
61.5	9.3E+05	2.7E+05	4.2E+05	4.5E+04	3.0E+06	7.1E+05	6.6E+06	8.4E+05	8.2E+06	1.0E+06	1.1E+07	3.7E+05
63.8	9.6E+05	2.3E+05	4.6E+05	4.8E+04	3.3E+06	8.0E+05	7.3E+06	9.9E+05	9.1E+06	1.2E+06	1.3E+07	3.8E+05
66.1	9.1E+05	1.9E+05	4.6E+05	5.5E+04	3.2E+06	8.2E+05	7.4E+06	1.0E+06	9.1E+06	1.3E+06	1.3E+07	4.0E+05
68.5	9.2E+05	1.7E+05	4.8E+05	5.7E+04	3.3E+06	8.8E+05	7.8E+06	1.2E+06	9.5E+06	1.4E+06	1.4E+07	4.7E+05
71	9.3E+05	1.6E+05	5.0E+05	6.0E+04	3.4E+06	9.2E+05	8.1E+06	1.3E+06	9.9E+06	1.5E+06	1.5E+07	5.6E+05
73.7	9.7E+05	1.4E+05	5.3E+05	6.3E+04	3.5E+06	1.0E+06	8.7E+06	1.5E+06	1.1E+07	1.7E+06	1.7E+07	6.3E+05
76.4	9.4E+05	1.3E+05	5.3E+05	6.3E+04	3.4E+06	1.0E+06	8.6E+06	1.6E+06	1.0E+07	1.7E+06	1.7E+07	6.9E+05
79.1	9.2E+05	1.2E+05	5.2E+05	6.2E+04	3.3E+06	1.0E+06	8.5E+06	1.6E+06	1.0E+07	1.7E+06	1.7E+07	7.5E+05
82	9.6E+05	1.1E+05	5.5E+05	6.2E+04	3.4E+06	1.1E+06	9.0E+06	1.8E+06	1.1E+07	1.8E+06	1.8E+07	9.1E+05
85.1	9.9E+05	1.1E+05	5.8E+05	6.4E+04	3.5E+06	1.2E+06	9.3E+06	1.9E+06	1.1E+07	2.0E+06	2.0E+07	1.1E+06
88.2	9.5E+05	1.0E+05	5.7E+05	6.2E+04	3.3E+06	1.1E+06	9.0E+06	1.9E+06	1.1E+07	2.0E+06	2.0E+07	1.3E+06
91.4	9.4E+05	9.8E+04	5.7E+05	6.6E+04	3.3E+06	1.2E+06	9.0E+06	2.0E+06	1.1E+07	2.1E+06	2.0E+07	1.4E+06
94.7	9.3E+05	8.8E+04	5.7E+05	6.3E+04	3.2E+06	1.2E+06	8.9E+06	2.0E+06	1.1E+07	2.1E+06	2.0E+07	1.5E+06
98.2	9.4E+05	8.6E+04	5.9E+05	6.8E+04	3.2E+06	1.2E+06	9.0E+06	2.0E+06	1.1E+07	2.2E+06	2.1E+07	1.6E+06
101.8	9.3E+05	8.3E+04	5.8E+05	6.5E+04	3.1E+06	1.2E+06	8.8E+06	2.0E+06	1.1E+07	2.2E+06	2.1E+07	1.6E+06
105.5	9.0E+05	7.2E+04	5.8E+05	6.3E+04	3.0E+06	1.2E+06	8.6E+06	2.1E+06	1.1E+07	2.2E+06	2.1E+07	1.6E+06
109.4	8.9E+05	7.1E+04	5.8E+05	6.3E+04	2.9E+06	1.2E+06	8.6E+06	2.1E+06	1.1E+07	2.2E+06	2.1E+07	1.7E+06
113.4	8.6E+05	6.4E+04	5.7E+05	6.4E+04	2.7E+06	1.2E+06	8.3E+06	2.1E+06	1.0E+07	2.2E+06	2.1E+07	1.7E+06
117.6	8.4E+05	6.6E+04	5.7E+05	5.8E+04	2.6E+06	1.1E+06	8.1E+06	2.1E+06	9.9E+06	2.3E+06	2.1E+07	1.8E+06
121.9	8.1E+05	5.9E+04	5.5E+05	6.1E+04	2.5E+06	1.1E+06	7.7E+06	2.0E+06	9.5E+06	2.2E+06	2.1E+07	1.8E+06
126.3	7.7E+05	5.6E+04	5.3E+05	5.4E+04	2.3E+06	1.0E+06	7.3E+06	2.0E+06	9.0E+06	2.2E+06	2.0E+07	1.9E+06
131	7.6E+05	5.1E+04	5.3E+05	5.6E+04	2.2E+06	1.0E+06	7.1E+06	2.0E+06	8.9E+06	2.2E+06	2.1E+07	2.0E+06
135.8	7.1E+05	4.8E+04	5.1E+05	5.6E+04	2.1E+06	9.3E+05	6.7E+06	1.9E+06	8.4E+06	2.1E+06	2.0E+07	2.0E+06

140.7	6.6E+05	4.4E+04	4.9E+05	5.4E+04	1.9E+06	8.6E+05	6.2E+06	1.8E+06	7.9E+06	2.0E+06	2.0E+07	2.0E+06
145.9	6.5E+05	4.0E+04	4.8E+05	5.4E+04	1.8E+06	8.3E+05	6.0E+06	1.8E+06	7.7E+06	2.0E+06	2.0E+07	2.2E+06
151.2	6.0E+05	3.6E+04	4.5E+05	5.4E+04	1.6E+06	7.6E+05	5.5E+06	1.7E+06	7.1E+06	1.9E+06	1.9E+07	2.3E+06
156.8	5.8E+05	3.7E+04	4.4E+05	5.3E+04	1.5E+06	7.3E+05	5.2E+06	1.6E+06	6.7E+06	1.8E+06	1.9E+07	2.4E+06
162.5	5.3E+05	3.4E+04	4.1E+05	5.3E+04	1.3E+06	6.6E+05	4.7E+06	1.4E+06	6.1E+06	1.7E+06	1.8E+07	2.5E+06
168.5	5.0E+05	3.1E+04	3.9E+05	4.9E+04	1.2E+06	6.2E+05	4.4E+06	1.3E+06	5.7E+06	1.6E+06	1.8E+07	2.7E+06
174.7	4.7E+05	2.8E+04	3.7E+05	4.7E+04	1.1E+06	5.7E+05	4.0E+06	1.2E+06	5.3E+06	1.6E+06	1.7E+07	3.0E+06
181.1	4.3E+05	2.5E+04	3.5E+05	4.6E+04	9.9E+05	5.1E+05	3.5E+06	1.1E+06	4.8E+06	1.4E+06	1.6E+07	3.2E+06
187.7	3.9E+05	2.3E+04	3.2E+05	4.5E+04	8.8E+05	4.6E+05	3.2E+06	9.9E+05	4.3E+06	1.3E+06	1.5E+07	3.2E+06
194.6	3.6E+05	1.9E+04	3.0E+05	4.4E+04	7.9E+05	4.2E+05	2.8E+06	9.2E+05	3.9E+06	1.2E+06	1.4E+07	3.3E+06
201.7	3.3E+05	2.0E+04	2.8E+05	4.2E+04	6.9E+05	3.7E+05	2.5E+06	8.3E+05	3.5E+06	1.1E+06	1.3E+07	3.3E+06
209.1	3.0E+05	1.8E+04	2.6E+05	4.4E+04	6.0E+05	3.2E+05	2.2E+06	7.3E+05	3.2E+06	9.8E+05	1.3E+07	3.4E+06
216.7	2.7E+05	1.7E+04	2.4E+05	4.0E+04	5.2E+05	2.8E+05	1.9E+06	6.4E+05	2.8E+06	8.9E+05	1.2E+07	3.3E+06
224.7	2.4E+05	1.8E+04	2.2E+05	3.8E+04	4.5E+05	2.5E+05	1.6E+06	5.5E+05	2.5E+06	8.1E+05	1.1E+07	3.3E+06
232.9	2.1E+05	1.4E+04	1.9E+05	3.5E+04	3.8E+05	2.1E+05	1.3E+06	4.6E+05	2.2E+06	7.3E+05	9.8E+06	3.2E+06
241.4	1.9E+05	1.3E+04	1.7E+05	3.1E+04	3.3E+05	1.8E+05	1.1E+06	3.8E+05	1.9E+06	6.4E+05	8.9E+06	3.1E+06
250.3	1.7E+05	1.2E+04	1.6E+05	2.6E+04	2.8E+05	1.6E+05	9.2E+05	3.2E+05	1.6E+06	5.6E+05	8.1E+06	2.9E+06
259.5	1.5E+05	1.5E+04	1.4E+05	2.3E+04	2.3E+05	1.3E+05	7.6E+05	2.6E+05	1.4E+06	4.8E+05	7.2E+06	2.7E+06
269	1.3E+05	1.2E+04	1.2E+05	2.2E+04	1.9E+05	1.1E+05	6.2E+05	2.1E+05	1.2E+06	4.1E+05	6.4E+06	2.5E+06
278.8	1.2E+05	1.1E+04	1.1E+05	1.8E+04	1.6E+05	8.9E+04	5.0E+05	1.7E+05	9.8E+05	3.5E+05	5.6E+06	2.3E+06
289	1.0E+05	1.0E+04	9.9E+04	1.7E+04	1.3E+05	7.6E+04	4.0E+05	1.4E+05	8.3E+05	3.0E+05	5.0E+06	2.1E+06
299.6	8.8E+04	9.2E+03	8.9E+04	1.6E+04	1.1E+05	6.2E+04	3.3E+05	1.1E+05	7.0E+05	2.5E+05	4.4E+06	1.9E+06
310.6	7.8E+04	7.5E+03	7.8E+04	1.4E+04	9.1E+04	5.2E+04	2.6E+05	9.3E+04	5.8E+05	2.1E+05	3.8E+06	1.7E+06
322	6.7E+04	8.0E+03	6.8E+04	1.2E+04	7.6E+04	4.2E+04	2.1E+05	7.1E+04	4.8E+05	1.7E+05	3.3E+06	1.5E+06
333.8	5.8E+04	6.1E+03	6.0E+04	1.2E+04	6.3E+04	3.4E+04	1.6E+05	5.7E+04	4.0E+05	1.4E+05	2.9E+06	1.4E+06
346	5.0E+04	5.9E+03	5.3E+04	1.1E+04	5.0E+04	2.8E+04	1.3E+05	4.6E+04	3.2E+05	1.0E+05	2.4E+06	1.2E+06
358.7	4.2E+04	4.1E+03	4.7E+04	9.2E+03	4.2E+04	2.3E+04	1.0E+05	3.5E+04	2.7E+05	8.7E+04	2.1E+06	1.0E+06
371.8	3.7E+04	2.8E+03	4.1E+04	8.4E+03	3.4E+04	1.9E+04	7.8E+04	2.7E+04	2.2E+05	6.8E+04	1.8E+06	8.7E+05
385.4	3.1E+04	3.6E+03	3.5E+04	7.2E+03	2.7E+04	1.5E+04	6.2E+04	2.1E+04	1.8E+05	5.4E+04	1.5E+06	7.6E+05
399.5	2.7E+04	3.3E+03	3.0E+04	6.1E+03	2.2E+04	1.3E+04	4.7E+04	1.6E+04	1.4E+05	4.4E+04	1.3E+06	6.4E+05
414.2	2.3E+04	2.9E+03	2.7E+04	6.3E+03	1.8E+04	9.0E+03	3.6E+04	1.2E+04	1.2E+05	3.6E+04	1.1E+06	5.4E+05
429.4	1.9E+04	2.4E+03	2.3E+04	4.9E+03	1.4E+04	7.1E+03	2.9E+04	8.7E+03	9.7E+04	3.0E+04	8.9E+05	4.5E+05
445.1	1.6E+04	1.8E+03	1.9E+04	4.1E+03	1.1E+04	5.8E+03	2.4E+04	6.3E+03	8.0E+04	2.5E+04	7.3E+05	3.8E+05
461.4	1.4E+04	1.5E+03	1.6E+04	3.4E+03	9.3E+03	3.9E+03	1.9E+04	4.4E+03	6.5E+04	2.1E+04	6.1E+05	3.2E+05
478.3	1.1E+04	1.0E+03	1.5E+04	3.1E+03	7.8E+03	3.6E+03	1.6E+04	2.8E+03	5.5E+04	1.7E+04	5.0E+05	2.6E+05

ANEXO V

Áreas proyectadas

En el presente anexo se muestran las secciones transversales empleadas para determinar las eficiencias ópticas recogidas en el Apartado 5.6. Estas áreas se obtuvieron a partir de microfotografías de TEM realizadas sobre muestras recogidas, en el marco del TFM de Hamza Nejari, con el muestreador ESPnano.

Tabla A.4 Áreas proyectadas de las partículas de los gases de escape

Velocidad	Medida (nm ²)	Diámetro (nm)				
		50	85	140	215	350
Ralentí caliente	A_p	4.49E+03	3.00E+03	5.20E+03	4.38E+04	1.95E+05
50 km/h	A_p	1.10E+04	5.65E+03	1.38E+04	2.42E+04	1.94E+04
70 km/h	A_p	1.36E+03	4.77E+03	9.64E+03	2.24E+04	7.12E+04
100 km/h	A_p	2.24E+03	5.40E+03	1.89E+04	1.99E+04	6.75E+04
120 km/h	A_p	1.46E+03	6.50E+03	1.17E+04	3.59E+04	1.11E+05

Si se representan los valores obtenidos (Figura A.8), se aprecia la dependencia de la sección transversal con la velocidad y el tamaño de la partícula.

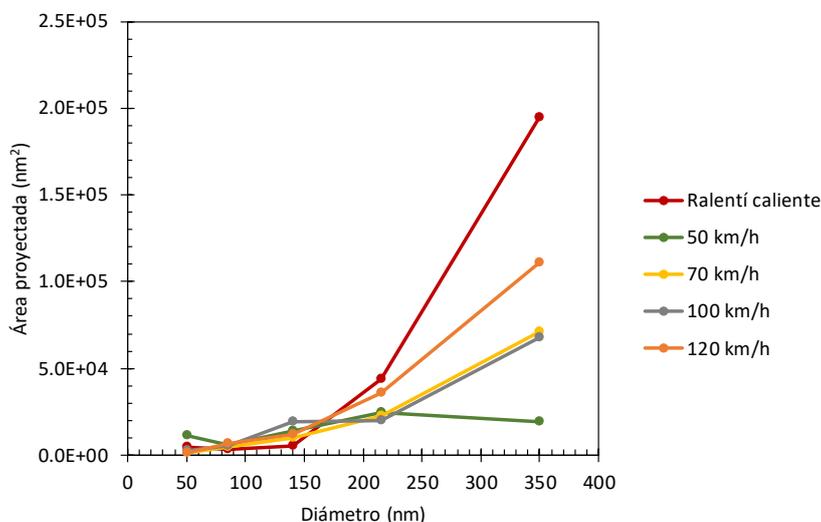


Figura A.8 Evolución del área proyectada a las distintas velocidades