INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO	**Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos** **Gerencia de Eficiencia Energética y Sustentabilidad** **D.61071**

INFORME TÉCNICO

"Evaluación de gasolina E10 en automotores"

PROYECTO
D.61071

Elaborado para:
Secretaría de Energía
Subsecretaría de Hidrocarburos
Comisión Reguladora de Energía

LUIS LEOBARDO DÍAZ GUTIÉRREZ
JEFE DE PROYECTO

Enero, 2018

ESTE INFORME NO PODRA SER REPRODUCIDO TOTAL O PARCIALMENTE, SIN LA APROBACION POR ESCRITO DEL INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

EJE CENTRAL LAZARO CARDENAS NORTE No. 152
COL. SAN BARTOLO ATEPEHUACAN, MEXICO, D. F.
C.P. 07730, TELS. (0155)-91758961 Y 91758349

RESUMEN EJECUTIVO

La norma NOM-016-CRE-2016 que especifica la calidad de los petrolíferos, publicada el 26 de agosto de 2016, autorizó el uso de gasolina con 6% de etanol en el resto del país. La modificación más reciente de la Norma permite la comercialización de gasolina con 10% volumen de etanol (E10) en el resto del país y continúa prohibiendo las mezclas con alcohol en las zonas metropolitanas de Guadalajara (ZMG), Valle de México (ZMVM) y Monterrey (ZMM).

La prohibición obedece primordialmente a la aplicación del principio precautorio, considerando que la información y resultados disponibles eran insuficientes para estimar con certidumbre el impacto que generarían las emisiones de los vehículos en circulación al utilizar masivamente la gasolina E10.

La Secretaría de Energía y la CRE encargaron al Instituto Mexicano del Petróleo proponer y llevar a cabo un protocolo experimental para evaluar el impacto en las emisiones de los vehículos automotores al consumir gasolina E10, efectuando pruebas estandarizadas en sus laboratorios de medición de emisiones de la ZMVM.

El estudio consistió en el desarrollo de ensayos en laboratorio para evaluar el comportamiento de las emisiones de escape y evaporativas en una flotilla compuesta por doce automóviles en circulación que utilizaron comparativamente gasolina Regular de la ZMVM y gasolina Regular de importación con 10% volumen de etanol. Las principales propiedades de ambas gasolinas estuvieron en magnitudes similares, salvo el contenido de oxígeno, así como en los rangos que habitualmente se encuentran las gasolinas que se comercializan en el Valle de México y Guadalajara.

En las pruebas de laboratorio se observó que las emisiones de los automotores no describieron una tendencia definida de comportamiento favorable hacia una u otra gasolina, mientras que las diferencias que llegaron a observarse no fueron de la misma magnitud para todos los vehículos. Por lo tanto, las diferencias para los promedios de las emisiones de escape de hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno entre ambas gasolinas, no fueron estadísticamente significativas.

Respecto al comportamiento de las emisiones evaporativas, se observó que los vehículos presentaron factores de emisión por debajo del estándar de la Norma oficial mexicana, establecida para vehículos nuevos, con cualquiera de las gasolinas probadas, en tanto que los resultados mostraron una variabilidad importante entre pruebas con el mismo combustible, lo cual se infiere que es inherente al procedimiento de prueba, los bajos niveles de emisión de los vehículos y la condición de saturación y purga del sistema de cada vehículo, pudiendo diferir entre una marca y otra, de tal forma que no se tuvo evidencia que indicara diferencias significativas entre las emisiones evaporativas con ambas gasolinas. Lo cual puede ser consecuencia de la similitud en la presión de vapor de las gasolinas utilizadas.

Los factores de emisión por evaporación entre los eventos de medición, separados por un mes de contacto continuo con la gasolina E10, no mostraron una tendencia definida entre los distintos vehículos probados. Cuatro vehículos registraron un aumento en las emisiones, tres fueron a la baja y otros cuatro se mantuvieron comparativamente semejantes a las emitidas con la gasolina de la ZMVM. Por lo tanto, los resultados no aportaron evidencia para establecer si el fenómeno de evaporación por permeabilidad es evidente y significativo, en comparación con las emisiones evaporativas inherentes a los otros mecanismos de evaporación, para las tecnologías disponibles en el país.

En el análisis de las emisiones de compuestos carbonílicos, aldehídos y cetonas, se cuantificaron los compuestos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores. Sobresalieron por su concentración el formaldehido, el acetaldehído y la acetona. Los factores de emisión promedio para cada compuesto se encontraron por debajo de un miligramo por kilómetro.

Al consumir la gasolina Regular E10 los vehículos mostraron tendencia a aumentar la emisión de acetaldehído (185% en promedio), y en menor grado el formaldehido (10%). Los cambios observados en el acetaldehído son estadísticamente significativos. Si bien es cierto que el incremento porcentual es considerable, resultará necesario evaluar el impacto que genera en el inventario de emisiones a la atmósfera, debido a que los carbonilos son los compuestos con la menor contribución en el total de compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por las fuentes móviles, en comparación con los aromáticos.

En lo que concierne a la cuantificación de los compuestos clasificados por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) como tóxicos que emiten las fuentes

móviles, sobresalieron por su concentración el benceno, tolueno y xilenos, seguidos en menor proporción por el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehído y formaldehído. El comportamiento de los factores de emisión de los compuestos tóxicos, expresados en masa por kilómetro recorrido, muestra que las diferencias en promedio no fueron estadísticamente significativas entre ambas gasolinas. En las emisiones evaporativas es importante resaltar la concentración de compuestos aromáticos como el tolueno, el benceno y los xilenos, presentes en ambos combustibles. Se realizó la determinación de etanol emitido por el escape pero las concentraciones en la mayoría de los casos estuvieron por debajo del límite de detección del equipo.

Para estimar el potencial de formación de ozono de las emisiones de hidrocarburos se aplicaron los valores reportados por el investigador americano Carter y aplicados también por la USEPA que resultan de multiplicar la masa del compuesto identificado por su índice de reactividad. En el caso de las emisiones de escape, exceptuando cuatro vehículos que presentaron una mayor potencialidad con la gasolina E10, el resto mantuvieron una propensión a reducir su potencial de formación de ozono, predominando éstos en el promedio. Se estimó también la reactividad específica de los hidrocarburos emitidos por el escape para cada par vehículo-combustible, definida como la relación entre la formación potencial de ozono y la masa total de hidrocarburos. En ese caso, ambas gasolinas presentaron reactividades similares.

Respecto a la formación potencial de ozono de los hidrocarburos presentes en la emisión por evaporación, al igual que sucedió con la masa total de hidrocarburos emitida, no se observó un comportamiento definido en el promedio de los vehículos, por lo que las diferencias no fueron significativas entre ambos combustibles.

En lo que toca al rendimiento de combustible, los automotores presentaron variaciones mínimas, inherentes a la repetitividad propia y prácticamente no se observaron diferencias en el promedio entre ambas gasolinas.

En conclusión, los resultados alcanzados evidencian lo observado previamente y se infiere que las gasolinas con 10% de etanol generarían en los automotores emisiones equivalentes a aquellas gasolinas formuladas con un volumen similar de MTBE, así como con propiedades, composición y volatilidad en magnitudes cercanas.

Las diferencias que pudieran esperarse en las emisiones vehiculares por el uso de gasolinas con las características probadas subyacen ante los beneficios que aportan las tecnologías avanzadas de control de emisiones que operan de manera satisfactoria en un estrato de vehículos, así como en aquellos automotores cuyo funcionamiento inestable y deficiente genera emisiones elevadas. El combustible por sí solo no aminora ni corrige los efectos negativos que causa un motor operando de forma ineficiente.

Los resultados de la experimentación desarrollada en este estudio probaron que un mayor nivel de oxigenación no necesariamente conlleva una mejor combustión y menores emisiones, particularmente en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones así como en aquellos cuyos sistemas de combustión y control de emisiones han tenido algún deterioro.

1. Antecedentes

Las especificaciones de las gasolinas han evolucionado para atender los avances tecnológicos de los automotores, que a su vez han derivado de la aplicación de normas que demandan una menor emisión de contaminantes y un mayor rendimiento de combustible. Asimismo, por medio del control de ciertas propiedades en las gasolinas se procura aminorar los impactos que origina su consumo en regiones con problemas severos de contaminación atmosférica.

Para atender los problemas locales de deterioro en la calidad del aire algunas especificaciones han sido restrictivas en la composición y volatilidad, generando con ello cambios importantes en la manera de formular las gasolinas comerciales, debido a que se ha limitado la capacidad de las refinerías para aprovechar al máximo los componentes típicos de alto octano de sus procesos.

Primeramente se prohibieron los compuestos organometálicos utilizados para incrementar el número de octano, posteriormente se restringió el contenido de aromáticos y olefinas, debido a la necesidad de reducir la toxicidad de las emisiones y la emisión de precursores de la formación de ozono. Así también se limitó la volatilidad de las gasolinas durante el verano y con ello el uso de butanos, (*Stikkers, 2002; RFA, 2009*).

El número de octano del etanol puro es mayor que el de la gasolina, por ello se considera un combustible capaz de mejorar el desempeño de las máquinas de tipo Otto, ya que el riesgo de las detonaciones se disminuye (*Paul, 1979*). En consecuencia, la incorporación de éteres y alcoholes para la formulación de las gasolinas obedece actualmente a la necesidad de cubrir el déficit de componentes de alto octano, indispensables para cumplir con los niveles que demanda el diseño y las especificaciones de los automotores, prueba de ello es que ha dejado de ser obligatoria la oxigenación de las gasolinas en varias normas y se autoriza o regula su uso para cumplir con políticas energéticas, (*McCormick, 2015*).

Por lo tanto, el uso de algún compuesto oxigenado en la gasolina, ya no responde en la actualidad a los requerimientos ambientales de oxigenarlas para reducir las emisiones de monóxido de carbono en regiones con esa problemática, dado que las tecnologías de combustión y control de emisiones de los automotores han evolucionado para mitigar y controlar dicho contaminante.

Para los productores de gasolinas, el uso de compuestos oxigenados como mejoradores de octano es más atractivo conforme se emplean en mayor concentración, pero suelen limitarse a niveles que no demeritan el desempeño de los automotores y son seguros para sus componentes, así como para los equipos y sistemas de la cadena de producción y suministro, (*Moriarty, 2016*).

Para los vehículos convencionales las normas de gasolinas en el mundo permiten por lo general una concentración de alcoholes o éteres no mayor al equivalente de 3.7% peso de oxígeno, con excepción del metanol. Las concentraciones comúnmente utilizadas son del orden de 5 a 15% volumen de MTBE (~1.0 a 2.7% peso de oxígeno), así como de 6 a 10% volumen de etanol (~ 2 a 3.7% peso de oxígeno), aunque actualmente en Estados Unidos de América (EUA) se ha extendido hasta 15% volumen de etanol para los vehículos posteriores al año-modelo 2001, (*IEA, 2011; RFA, 2016*).

Se puede emplear el etanol puro o mezclado con gasolina. El poder calorífico neto (LHV) del etanol requiere de una alteración en el sistema que controla la inyección a fin de aumentar el flujo de combustible. Por lo tanto se dice que solo un cierto porcentaje de etanol puede ser empleado en vehículos convencionales capaces de detectar la concentración de etanol en el tanque y optimar automáticamente tanto la inyección como la ignición *(Cordeiro et al., 2012; Delgado, 2007; Bastian-Pinto et al., 2010)*.

La mayoría de los productores de vehículos del mundo consideran que la mezcla con 10% volumen de etanol (E10) es aceptable y compatible con los sistemas de alimentación de combustible de los vehículos convencionales, además de que no se requieren ajustes a los parámetros de operación del motor, pero se reitera la necesidad de cumplir con estándares de calidad que minimicen los riesgos de afectación a los motores, (*WWFC, 2013*). La mayoría de los países que han iniciado el uso de etanol como componente de las gasolinas se han inclinado por aquellas concentraciones que han sido probadas regularmente y no reportan problemas para el parque vehicular convencional al utilizarse masivamente, como es el caso de las mezclas E6 y E10, (*IEA, 2017*).

La influencia de las mezclas gasolina-etanol sobre el comportamiento de la combustión y las emisiones ha sido muy investigada, la bibliografía en general apunta a una reducción de las emisiones de escape comparado con otros aditivos añadidos a la gasolina *(He et al., 2003; Tavares et al., 2003; Koç et al., 2009; Schifter et al., 2011a)*, a las que se suma un efecto

positivo en la eficiencia térmica en un motor monocilíndrico (*Schifter et al., 2011b*) y en dinamómetro de chasis (*Eyidogan et al., 2010; Irimescu, 2011).*

Karavalakis et al. (2012) investigaron el comportamiento de mezclas con etanol (E-10, E-20, E-50, E-85) empleando vehículos año modelo 1984-2007 con el protocolo FTP-75 y encontraron en la mayoría de los casos que los hidrocarburos totales y el CO disminuían con la adición de etanol particularmente para los modelos más antiguos. De acuerdo a los autores, los resultados de los NO_x no mostraban un patrón claro ya que en algunos vehículos viejos se incrementaban con el uso del etanol. Adicionalmente notaron que la mayor emisión de carbonilos totales y compuestos tóxicos se llevaba a cabo durante la fase de arranque en frío.

Suarez-Bertoa et al. (2015) emplearon vehículos a los que se añadió una mezcla de etanol hidratado o anhidro y gasolina. Los resultados empleando el ciclo de manejo europeo no mostraron diferencias entre ambos tipos de alcohol. El uso de E-75 y E-85 produjo reducción de NO_x, CO, carbonilos y etanol, pero produjo un incremento notable en acetaldehído que incrementó el potencial a la formación de ozono. Según los autores, las emisiones del arranque en frío representaron el 80% de las emisiones no reguladas.

Los experimentos y cálculos teóricos realizados por *Doğan et al. (2017)* con E-0, E-10, E-20 y E-30 mostraron reducción de las emisiones de CO, CO_2 and NO_x sin pérdida significativa en la potencia, empleando un motor de encendido por chispa de cuatro cilindros. Sin embargo la reducción de la temperatura dentro del cilindro incrementó la emisión de hidrocarburos.

En el IMP se ha evaluado en diferentes épocas y con distintas tecnologías el comportamiento de varios éteres y alcoholes como componentes de las gasolinas, y todos ellos presentan ventajas y desventajas técnicas en las propiedades finales de las gasolinas, así como para su manejo en los sistemas de producción y distribución, aunque también conllevan efectos ambientales positivos y negativos al utilizarse en los automóviles en circulación, (*Garfias/Díaz, 2003*). Por otra parte, la experimentación con combustibles y vehículos en México, así como de otros países, ha demostrado que la influencia en el comportamiento de las emisiones vehiculares y su reactividad fotoquímica recae más sobre la volatilidad y composición de la gasolina que por el tipo de compuesto oxigenado, (*Schifter et al., 2011*), (*CRC, 2014*).

Entre 2008 y 2009 Pemex contrató al IMP para realizar una serie de estudios experimentales mediante la ejecución de pruebas controladas de laboratorio en las instalaciones de la Ciudad de México. Las pruebas se enfocaron concretamente a la evaluación comparativa del comportamiento de las emisiones en una flotilla compuesta por 26 vehículos. En ese caso Pemex propuso utilizar 6% de etanol (E6) para mantener la oxigenación con el equivalente a 11% volumen de MTBE que habitualmente se emplea en las zonas metropolitanas, (2% peso de oxígeno). Debido a ello. Así también se llevó a cabo el acompañamiento y supervisión en campo de la *Prueba Piloto* que se efectuó en la Zona Metropolitana de Monterrey, en atención a las actividades del Programa de Introducción de Bioenergéticos promovido por diversas Secretarías.

Los ensayos realizados en los laboratorios del IMP permitieron despejar dudas y se evidenció la factibilidad técnica de utilizar la mezcla E6 en los vehículos convencionales que circulan en México. Los resultados cualitativos y cuantitativos mostraron que el desempeño y las emisiones de escape que se regulan en los vehículos fueron prácticamente de la misma magnitud a las que se observan para las gasolinas que contienen MTBE, con excepción de los compuestos carbonílicos (aldehídos) que se emiten por el escape. De igual forma, cuando la presión de vapor se mantiene en magnitudes similares y dentro de la norma, las emisiones evaporativas no muestran diferencias significativas (*IMP, 2009*).

Con base en las evidencias generadas en México, la norma NOM-016-CRE-2016 que especifica la calidad de los petrolíferos, publicada el 26 de agosto de 2016, autorizó el uso de gasolina con 6% de etanol en el resto del país pero prohibió el uso de etanol en las tres zonas críticas. La modificación más reciente de la Norma autoriza la comercialización de gasolina con 10% volumen de etanol en el resto del país y continúa prohibiendo el uso del alcohol en las zonas metropolitanas de Guadalajara, Valle de México y Monterrey, (*DOF, 2016, 2017*)

Por lo que toca a la imposibilidad de utilizar etanol en las gasolinas de las zonas metropolitanas críticas en México, se infiere que la prohibición obedece primordialmente a la aplicación del principio precautorio, en virtud de que las autoridades reguladoras y organizaciones de la sociedad han considerado que la información y resultados son insuficientes para estimar con certidumbre el impacto que podrían generar las emisiones de escape y evaporativas de los vehículos en circulación al utilizar masivamente las gasolinas

mezcladas con etanol, teniendo en cuenta que la formación potencial de ozono y la emisión de compuestos tóxicos para la salud pueden ser sensibles a los cambios que pudieran darse en ciertos factores de emisión.

Por lo antes expuesto, la Secretaría de Energía y la Comisión Reguladora de Energía encargaron al Instituto Mexicano del Petróleo proponer y ejecutar un protocolo experimental para evaluar el impacto en las emisiones de los vehículos automotores al consumir gasolinas con 10% de etanol, comparándolas con aquellas generadas por la gasolina Regular comercializada en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), mediante pruebas estandarizadas y aprovechando la infraestructura disponible en los laboratorios de la Ciudad de México.

2. Objetivo

Comparar el comportamiento de las emisiones de una flotilla de automóviles al consumir gasolina tipo Regular con 10% de etanol respecto de la gasolina Regular comercial que contiene MTBE y habitualmente se utiliza en la Zona Metropolitana del Valle de México.

3. Alcances

Se comparó el comportamiento de las emisiones en 12 automóviles que utilizaron secuencialmente una gasolina Regular comercial y una gasolina Regular E10 con características propias de la ZMVM. Mediante pruebas controladas de laboratorio, denominadas FTP-75 (Federal Test Procedure FTP-75 Urban Dynamometer Driving Schedule), se determinaron las emisiones de escape sujetas a regulación, las emisiones evaporativas en reposo, así como las especies de compuestos orgánicos (hidrocarburos y carbonilos) que componen las emisiones y contribuyen a la formación de ozono o se identifican como tóxicos para el ser humano.

Se evaluó el comportamiento de las emisiones evaporativas cuando el sistema de alimentación de combustible del automóvil está en contacto continuo con una gasolina E10 durante 4 semanas.

4. Desarrollo y resultados

Las tecnologías para reducir y controlar las emisiones contaminantes de los automotores a gasolina han tenido una evolución significativa en los últimos 25 años; sin embargo, algunos contaminantes generados por la combustión y la evaporación continúan siendo preocupantes desde la perspectiva de salud humana. Si bien las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NO_x) son inherentes a cualquier combustible que se utilice en un motor de combustión interna de gasolina, la cantidad y composición que se emita de esos y otros contaminantes pueden variar significativamente entre tecnologías, el mantenimiento que se le dé a los mismo, así como entre un combustible y otro.

Desde los primeros estudios metódicos del Programa Auto/Oil de EUA y hasta los programas de evaluación de combustibles recientemente publicados, mediante los cuales se investigó el comportamiento de las emisiones vinculadas con la tecnología y las propiedades de las gasolinas, prevalece la inquietud de investigadores y autoridades ambientales por conocer anticipadamente los impactos que pudiera generar en una determinada región el consumo masivo de gasolinas modificadas en su fórmula, sus propiedades y la composición, (*Burns, et al, 1991*), (*CRC, 2008*).

Por otra parte, conforme se tiene un mayor entendimiento científico del impacto de las emisiones vehiculares en la formación de contaminantes secundarios como el ozono, el análisis detallado de las especies emitidas cobra importancia, debido a que diferentes compuestos pueden tener distintos efectos en la salud humana, así como diferente propensión a la formación de ozono, (*Graham, 2005*). Respecto a los compuestos volátiles, la atención se ha centrado en el grupo de compuestos tóxicos emitidos al aire por las fuentes móviles a gasolina, denominados así por la Agencia de Protección del Ambiente de Estados Unidos (USEPA) por su conocida o presunta peligrosidad, (*HEI, 2007*), (*Shiohara et al, 2005*).

Entre los compuestos tóxicos, el formaldehido y el acetaldehído son de particular interés en la perspectiva del uso masivo de éteres y alcoholes mezclados con las gasolinas, debido a que se ve favorecida su formación en el proceso de combustión, (*Garfias/Díaz, 2003*). También cobran importancia todos los compuestos orgánicos emitidos por el escape o por evaporación, debido a que en diferente grado contribuyen a la formación de ozono. Por otra parte, el bióxido de carbono (CO_2) que emiten los vehículos no afecta directamente la salud humana o la contaminación local, pero contribuye en los efectos de cambio climático global.

El protocolo de pruebas de laboratorio desarrollado con 12 vehículos tuvo el propósito de estimar el efecto inmediato que generaría el uso de gasolina con 10% de etanol (E10) sobre las emisiones de escape y evaporativas sujetas a regulación, así como en las emisiones de compuestos tóxicos y precursores de la formación de ozono troposférico. Se realizó la comparación entre una gasolina con características típicas de la gasolina Regular que se vende en la ZMVM y una gasolina base Regular de importación mezclada en el laboratorio con 10% volumen de etanol.

4.1 Vehículos utilizados

Con base en los estadísticos nacionales de ventas de automóviles de los últimos 16 años, se realizó una propuesta de vehículos factibles de utilizarse en los ensayos de medición de emisiones en laboratorio. Resaltan por su volumen de ventas alrededor de 42 vehículos representativos de las distintas marcas, sub-marcas y año-modelo entre 2000 y 2015. Por otra parte, la tecnología de control de emisiones también tiene un papel importante en la definición de la flotilla de pruebas en virtud de que los cambios en la normatividad suelen ser significativos a partir de ciertos años, como se observa en el Cuadro1 que define los distintos estratos tecnológicos de control de emisiones que circulan en México.

Cuadro 1. Evolución de normas de máximos permisibles de emisiones para vehículos nuevos a gasolina

	Automóviles				Comerciales y utilitarios < 3857 kg			
Año-Modelo	CO, g/km	HC, g/km	NOx, g/km	HC evaporativas, g/Pba	CO, g/km	HC, g/km	NOx, g/km	HC evaporativas, g/Pba
1989	22.0	2.0	2.3					
1990	18.0	1.8	2.0		22.0	2.0	2.3	
1991-92	7.0	0.70	1.40					
1992-93					22.0	2.0	2.3	
1993	2.11	0.25	0.62					
1994					8.75	0.63	1.44	
1995				2.0				2.0
2001	2.11	0.156 *	0.25	2.0	3.11	0.24*	0.68	2.0
2007	2.11	0.099*	0.249	2.0	2.74	0.121*	0.249	2.0
Año 1 gasolina UBA	2.11	0.047*	0.068	2.0	2.11	0.087*	0.124	2.0

Fuente: Diario Oficial de la Federación, 7 de septiembre de 2005, NOM-042-SEMARNAT-2003, (*DOF, 2005*)
Diario Oficial de la Federación, 6 de septiembre de 1999, NOM-042-ECOL-1999
Diario Oficial de la Federación, 22 de octubre de 1993, NOM-CCAT-004-ECOL/1993
Diario Oficial de la Federación, 19 de octubre de 1988, NTE-CCAT-004/88
* Reportados como hidrocarburos totales excepto metano (NMHC)

Las normas de emisiones para los automotores no especifican la tecnología que debe utilizarse para cumplir con los máximos permisibles, sin embargo se ha observado a lo largo de los años que los distintos fabricantes de automotores convergen en tecnologías de control de emisiones similares y por ello es factible hablar de estratos tecnológicos para ciertos periodos.

Antes de 1991 los automóviles carecían de sistemas de control de emisiones de escape y, de acuerdo con lo que reporta la autoridad ambiental de la Ciudad de México en el inventario de emisiones de 2014, esos automotores constituyen aproximadamente el 8% del parque vehicular. Entre 1993 y el año 2000 se incorporaron los primeros sistemas robustos de control de emisiones de escape en México (convertidores catalíticos de tres vías) y se estima que representan actualmente alrededor del 17% de los vehículos en circulación.

Los automóviles con tecnología similar al estándar de emisiones Tier 1 de EUA, vendidos en México entre 2001 y 2006, forman aproximadamente el 26% de la población vehicular. Los automóviles 2007 y posteriores representan el 49% de los vehículos en circulación. Es importante notar que en el caso de los vehículos comerciales y utilitarios, la tecnología que aporta el cambio significativo en la reducción de emisiones inició en el año 2001, (*SEDEMA, 2014*)

Las limitaciones de tiempo y recursos hacen inviable plantear estudios con un número considerable de vehículos que incluyan los distintos estratos tecnológicos y las estadísticas de ventas. En este estudio en particular y teniendo en cuenta la experiencia de la Institución sobre estudios previos, así como de otras investigaciones en instituciones y laboratorios internacionales, se propuso una flotilla de 12 vehículos, particularmente concentrados entre 2001 y 2015, que podrían representar al 75% de los estratos tecnológicos que circulan en el Valle de México y otras ciudades del país.

Los vehículos anteriores al 2001 son aproximadamente una cuarta parte del parque vehicular pero, de acuerdo con las estimaciones del inventario de emisiones de 2012 para la ZMVM, aportan el 45% de los compuestos orgánicos volátiles (COV), como resultado del deterioro en sus sistemas de control de emisiones de escape y evaporativas, (*SEDEMA, 2012*). Su evaluación podría haber sido importante para el estudio, sin embargo, no se consideraron como parte de la flotilla de pruebas, debido particularmente a que, en experiencia de la Institución, los problemas de inestabilidad en su operación y variabilidad en las emisiones,

inherentes a su condición de mantenimiento y deterioro mecánico, no permiten hacer una evaluación confiable del efecto específico de los combustibles.

La CRE se comprometió a facilitar los vehículos requeridos para el estudio mediante el sistema de arrendamiento, teniendo en cuenta un listado generado por el IMP con los vehículos que son estadísticamente representativos. Sin embargo, la composición final de la flotilla estuvo condicionada a la disponibilidad de las marcas y modelos que regularmente se encuentran en las arrendadoras, automóviles que pudieran facilitar las Instituciones participantes y los particulares interesados.

Los automóviles candidatos llevados al laboratorio fueron sujetos de una inspección mecánica inicial y la medición de las emisiones de escape mediante pruebas Hot-505 en el dinamómetro, mediante las cuales se verificaron los niveles y estabilidad de sus emisiones. Las mediciones se compararon con los límites establecidos por la Norma para vehículos nuevos (Cuadro 1), de acuerdo con la aplicación y año-modelo de la unidad.

La USEPA propone que los vehículos utilizados en pruebas de evaluación de combustibles, aditivos y dispositivos mejoradores de desempeño no deben tener emisiones mayores a 2.1 veces los límites que señala la norma, como resultado de un deterioro normal y no un problema de funcionamiento inapropiado, (RTI, 2003). Asimismo, otros investigadores proponen que los vehículos se consideran con emisiones normales cuando no rebasan el doble del estándar de hidrocarburos que exige la norma para vehículos nuevos, (Mayotte, 1994). En cuanto a los factores de emisión de los automotores utilizados en la prueba, prácticamente todos presentaron emisiones que cumplen con ambos criterios.

Se realizó también la inspección visual del circuito de combustible, desde el tanque hasta el motor. Finalmente se verificó el funcionamiento del sistema de recuperación de vapores mediante una prueba de evaporación de reposo caliente (Hot Soak) en la caseta SHED. Los vehículos con altas emisiones de escape o evaporativas, así como con problemas de repetibilidad fueron rechazados. Por lo tanto, la flotilla quedó formada por los vehículos descritos en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Vehículos utilizados en las pruebas

Año modelo	Marca	Submarca	Desplazamiento [litros]	Cilindros	Sistema de combustible	Transmisión	Odómetro [km]
2015	Chevrolet	Aveo	1.6	4	MPFI	Estándar 5	54,669
2015	Chevrolet	Cruze	1.8	4	MPFI	Automática	39,155
2011	VW	Jetta	2.0	4	MPFI	Estándar 5	77,669
2014	Nissan	Sentra	1.8	4	MPFI	Estándar 5	33,988
2015	Nissan	Tiida	1.8	4	MPFI	Automática	27,689
2015	VW	Vento	1.6	4	MPFI	Automática	16,946
2007	Chevrolet	Chevy C2	1.6	4	SFI	Estándar 5	83,643
2005	Toyota	Matrix	1.8	4	MPFI	Estándar 5	201,603
2010	Dodge	Pick up RAM	3.7	6	MPFI	Estándar 5	104,813
2006	Ford	Pick up	4.2	6	MPFI	Estándar 5	39,466
2006	Chrysler	Town&Country	3.8	6	MPFI	Automática	108,576
2006	Nissan	Platina	1.6	4	MPFI	Estándar 5	81,352

Los vehículos seleccionados presentaron niveles de emisiones de escape y repetitividad aceptables para la evaluación; sin embargo, en tres de ellos se identificaron problemas en el sistema de recuperación de vapores. En las condiciones en que se recibieron, las emisiones evaporativas de los vehículos Chevy, RAM y Town&Country superaron el estándar de la Norma (2 g por ambas pruebas de 1 hora), además de los límites de medición confiable del equipo. Las emisiones superaban los 13 gramos por hora. Después de realizar una inspección detallada del sistema de recuperación de vapores de los tres vehículos, se identificaron fugas en las líneas de conducción de vapores.

Los vehículos Chevy y Town&Country se repararon y regresaron a niveles de emisión inferiores a 1 gramo por hora, en tanto que la Dodge RAM emitió alrededor de 7 gramos por hora, que sobrepasa el rango de medición confiable en la prueba SHED. Sin embargo, se incorporó al estudio para medir exclusivamente las emisiones de escape, ya que puede representar las condiciones de vehículos en circulación y uno de los principales problemas de mantenimiento, aunque en las distintas inspecciones no se reportaron daños observables en el sistema.

Para la ejecución de la prueba de emisiones evaporativas en reposo diurnas, que se realiza antes de la prueba de emisiones de escape, se requiere medir y controlar la temperatura del combustible dentro del tanque, debido a que se calienta la gasolina desde los 15 hasta los 30°C. Para ello se seleccionaron ocho automóviles que reunían las condiciones para poder instalar un termopar. Se instaló un puerto de monitoreo en el tanque y se verificó que el vehículo mantuviera los niveles de evaporación inicialmente observados.

La secuencia de pruebas de emisiones se llevó a cabo en las condiciones en que se recibieron los automóviles, con excepción de los vehículos reparados en el sistema de emisiones evaporativas y los acondicionados en el tanque de combustible. Una vez iniciada la secuencia de pruebas, no se les realizó reparación alguna ni ajustes en los componentes del motor o sistemas de control que pudieran provocar cambios en las emisiones, ajenos al objeto de evaluación. Los vehículos se mantuvieron bajo el control del laboratorio de emisiones vehiculares y exclusivamente dentro de las instalaciones del IMP.

4.2 Combustibles

Se adquirió el 12 de julio de 2017 un lote de 800 litros de gasolina Regular en una estación de servicio de la ZMVM cercana a las instalaciones del IMP sede (E.S. Vallejo, perteneciente al Grupo Hidrosina). Por otra parte, el IMP recibió el 24 de julio el primer embarque de gasolina base de importación para formular la gasolina E10. El 31 de julio y el 16 de agosto se recibieron otros dos embarques de la misma gasolina. En total se recibieron 1200 litros.

De acuerdo con información proporcionada por el importador (Pemex Internacional), la gasolina base pertenece a un lote y se adquirió en una terminal de Houston. En atención a las reglas de seguridad tanto en la terminal como para su importación, las gasolinas se tomaron en latas metálicas de 5 galones, en una cantidad equivalente al 80% de su capacidad y se internaron al país como muestras.

Antes de iniciar el protocolo de pruebas de emisiones, se tomaron muestras de la gasolina Regular comercial, de la gasolina base y de una mezcla de gasolina base preparada con 10% volumen de etanol por el método de *splash blending*, identificada como Regular E10, las cuales se enviaron a laboratorio para su análisis de acuerdo con las propiedades, composición y métodos de prueba que establece la Norma NOM-016-CRE-2016. Así también, se tomaron dos muestras aleatorias de gasolina base de importación para verificar mediante composición por familias de hidrocarburos que pertenecían al mismo lote. Las propiedades de las gasolinas utilizadas se describen en el Cuadro 3.

Del análisis de las características reportadas por el laboratorio, se observa que las gasolinas Regular ZMVM y Regular E10 utilizadas en el estudio poseen propiedades típicas que se ubican en los rangos observados en la ZMVM y Guadalajara, salvo en el contenido de

oxígeno, de acuerdo con análisis previos que la Institución ha realizado recientemente, en tanto que se ajustan en términos generales con las magnitudes límite que establece la Norma.

Cuadro 3. Características de las gasolinas utilizadas

Parámetro	Regular ZMVM	Base Regular importación	Regular E10
Gravedad específica 20/4 C.	0.7350	0.7261	0.7329
Presión de vapor, lb/plg^2	7.94	7.0	8.1
Temperatura inicial de ebullición, °C.	40.2	37.6	41.6
Al 10% evaporado, °C	57.5	62.4	58.8
Al 50% evaporado, °C	90.5	107.5	103.2
Al 90% evaporado, °C	157.5	160.7	156.3
Temperatura de ebullición final, °C	213.8	205.9	205.7
Residuo de la destilación,% vol.	1.0	1.0	1.0
Azufre, mg/kg	10.2	3.8	3.4
Número de octano RON	91.8	86.9	92.5
Número de octano MON	82.7	81.4	84.6
Índice de octano (RON+MON)/2	87.2	84.2	88.6
Olefinas, % vol.	7.0	3.7	3.3
Aromáticos, % vol.	22.9	20.7	18.6
Parafinas, % vol.	13.6	11.8	10.6
Isoparafinas, % vol.	37.1	54.2	48.7
Naftenos, % vol.	8.0	8.4	7.6
Benceno, % vol.	0.69	0.61	0.55
Oxigenado, % vol.	10.9	0	9.9
Oxígeno, % masa.	2.0	0	3.7
Índice de manejabilidad < 1250	1103	1214	1197

La presión de vapor entre la gasolina Regular ZMVM y la gasolina Regular E10 difiere en 0.2 lb/plg^2, es decir una diferencia del 2%. Para los propósitos de la prueba se asume que sus magnitudes son similares y se infiere por experiencia previa que la diferencia observada no representa un factor determinante que pudiera generar cambios extremados en las emisiones. Para el caso específico de la gasolina base, el cambio generado por la adición de 10% volumen de etanol sugiere que para formular una gasolina de volatilidad clase AA su presión de vapor debe ser menor a 7 lb/plg^2.

En comparación con la gasolina Regular ZMVM, la composición de la gasolina Regular E10 es 30% mayor en el contenido de isoparafinas, que compensa en parte las diferencias observadas en el contenido de aromáticos y olefinas. Por otra parte, la gasolina Regular base de importación se formula con 3 unidades de índice de octano por debajo de lo especificado,

pero al incorporarle el 10% de etanol su octanaje se elevó alrededor de 4 unidades, como se ha observado en otros estudios previamente realizados.

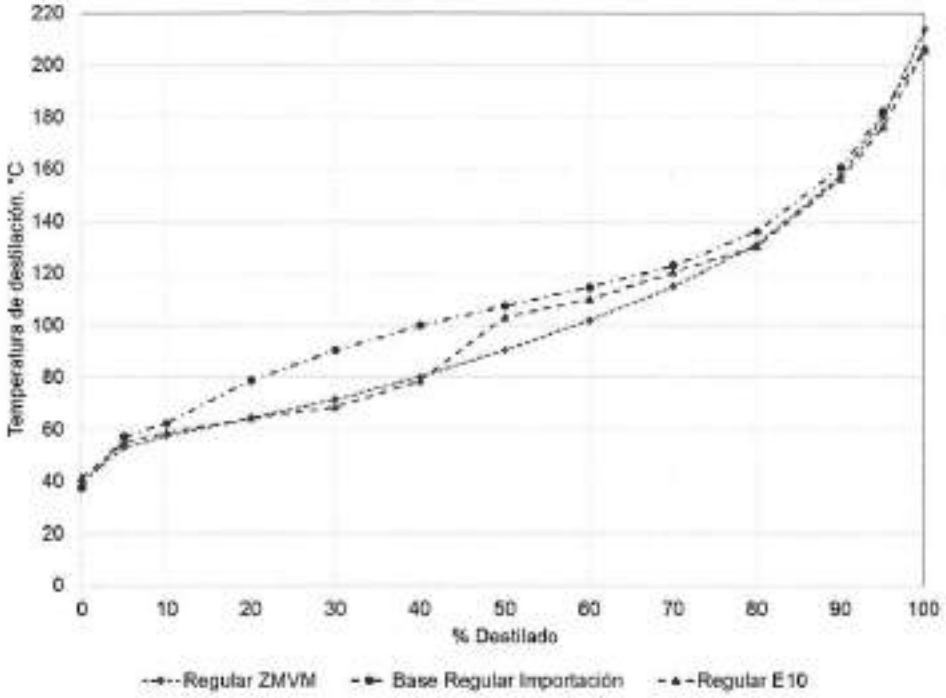
La sensibilidad (sensitivity, en inglés) se define como el valor del RON menos MON y representa la capacidad de un combustible para resistir en autoencendido en condiciones variables de operación de los motores (a menor sensibilidad, mayor resistencia). La sensibilidad no es una especificación, pero en el estudio del comportamiento de los compuestos oxigenados y sus mezclas con gasolina es una variable importante, debido a que la ganancia en octano depende de la composición y la sensibilidad, por lo tanto influye su valor en la resistencia del vehículo a las detonaciones indeseadas. En general, el uso de oxigenados y en particular de alcoholes aumenta la sensibilidad. De igual forma se puede suponer por experiencia previa que la diferencia en octanaje entre la gasolina Regular E10 y la gasolina Regular ZMVM, no aporta ventajas ni constituye un factor que impacte significativamente en el desempeño del motor y sus emisiones.

La gasolina Regular ZMVM contiene MTBE en una concentración habitual a lo que suele encontrarse en las zonas críticas; sin embargo, resalta la diferencia en el contenido de oxígeno entre ambas gasolinas. Respecto al índice de manejabilidad, aunque no se especifica en la Norma, se encuentra en las magnitudes permitidas por ASTM para las tres gasolinas, (*ASTM, 2016*).

Es importante destacar que el perfil de destilación se correlaciona con diversos aspectos específicos del desempeño del combustible. La volatilidad entre 0 % y 20% del volumen destilado se ajusta para proveer el adecuado arranque en frío o en caliente y por razones medioambientales, bajos niveles de evaporación. El rango medio (20% a 90 % de volumen destilado) tiene influencia sobre la economía de combustible y desempeño. La parte final de la destilación se ajusta para obtener buena economía de combustible, minimizar los depósitos y la emisión de compuestos orgánicos volátiles.

En este caso el perfil de destilación de la gasolina Regular ZMVM se encontró en los rangos típicos y ambas gasolinas presentaron similitudes en las temperaturas iniciales y finales de destilación, en tanto que la curva de destilación de la gasolina Regular E10 muestra la desviación característica de las gasolinas formuladas con etanol en el rango del 50% de destilado, según se observa en la Figura 1.

Figura 1. Perfil de destilación de las gasolinas utilizadas



Cabe señalar que las especificaciones de las gasolinas que se consumen en la ZMVM y Guadalajara son comunes durante el verano en EUA y se catalogarían, de acuerdo con ASTM y la USEPA, como *gasolinas convencionales de baja volatilidad*, las cuales se exigen en diversas ciudades con problemas de contaminación del aire pero que no requieren de *gasolinas reformuladas*, dichas gasolinas pueden ser generalmente de volatilidad AA o inclusive de 7.0 lb/plg^2. Estas mismas gasolinas pueden contener etanol al 10% y no se hace la excepción de 1 lb/plg^2 adicional, con lo cual se deduce que la gasolina importada para el estudio corresponde a una especificación habitual en EUA y no se trata de una gasolina con una fórmula "especial" o particularmente diseñada para la ZMVM (*ASTM, 2016*).

En cuanto a la composición, aun tratándose de una gasolina convencional de EUA, el contenido de aromáticos y de olefinas de la gasolina Regular E10 se encuentran por debajo de lo que especifica la Norma. La concentración de benceno cumple con el estándar de 0.62 % vol. máximo de la USEPA y dentro del rango observado recientemente en la ZMVM.

Por lo tanto, se infiere que las especificaciones acordadas para la gasolina base de importación y adquirida para el presente estudio, reúne características posibles de conseguir cotidianamente durante el verano en los EUA, sería representativa de lo que podría importarse típicamente hacia las zonas críticas de México y podría ser compatible con las especificaciones actuales de la Norma al incorporarle 10% volumen de etanol.

El alcohol utilizado para formular la gasolina E10 pertenece a un lote de 600 litros etanol anhidro adquirido en 2016 a Destiladora de Zapopan el cual se conserva en un área confinada y destinada al almacenamiento de combustibles. El etanol no está desnaturalizado y cumple con los lineamientos de SENER que establecen las especificaciones de calidad y características para etanol anhidro, así como las normas internacionales, (Cuadro 4).

Cuadro 4. Caracteristicas del etanol utilizado

PROPIEDAD	Lote de etanol (Zapopan 2016)	ESPECIFICACIÓN ASTM D 4806-08
Etanol, % vol.	99.91	92.1 mínimo (desnaturalizado)
Gomas lavadas, mg/100 ml	0.7	5.0 máximo.
Contenido de agua, % vol.	0.18	1.0 máximo
Cloro inorgánico, ppm	< 0.1	40 máximo
Acidez como ácido acético, (mg/l)	11	56 máximo
pH$_e$	8.4	6.5 – 9.0
Azufre total, ppm peso	4.0	30 máximo

Los recipientes con las gasolinas de prueba se mantuvieron resguardados en el taller, anexo al laboratorio de emisiones, donde se llevó a cabo el cambio de combustible y acondicionamiento de los automotores, evitando la exposición a cambios extremosos de temperatura y la posible contaminación con agua.

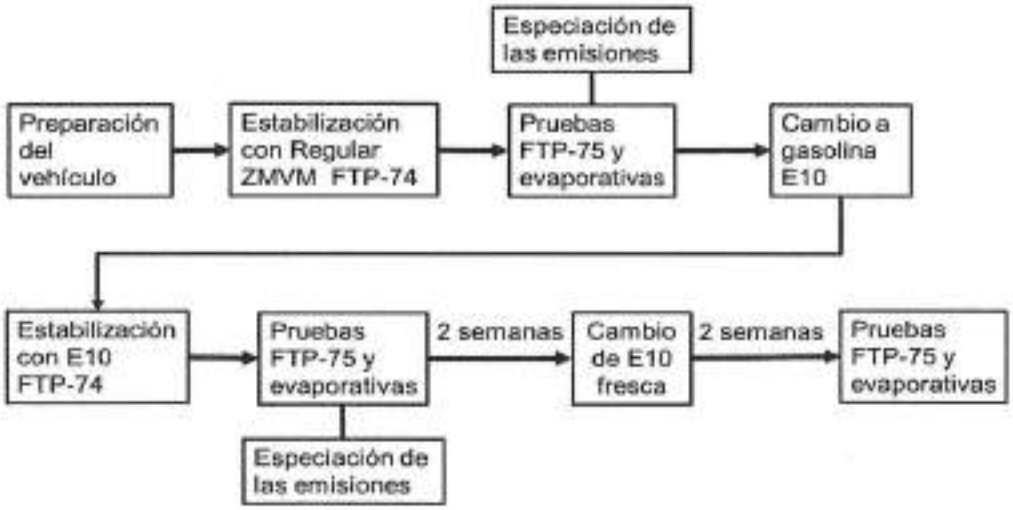
Para evitar la manipulación innecesaria de la gasolina base, la gasolina Regular E10 se preparó en cada una de las latas recibidas, adicionando la cantidad de etanol correspondiente, así como un aditivo compuesto por detergente y anticorrosivo. La fórmula de la mezcla Regular E10 utilizada en las pruebas de emisiones fue la misma que se utilizó para abastecer los vehículos durante el tiempo de contacto continuo de 4 semanas. Las mismas gasolinas de prueba se utilizaron para realizar el proceso de lavado y acondicionamiento del sistema de combustible de los vehículos.

4.3 Protocolo y procedimientos de las pruebas

En reunión efectuada el 7 de abril con autoridades de la CRE, SENER e INECC, se revisó y aprobó el protocolo de pruebas propuesto por el IMP, con el cual se avaluaron comparativamente las gasolinas denominadas Regular ZMVM y Regular E10 descritas con anterioridad. Se definieron los alcances y resultados que generarían las pruebas a realizar. El INECC solicitó disponer de los resultados de especiación de los hidrocarburos o los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por el escape y evaporación, con la finalidad de que pudieran utilizarse en los modelos de estimación de formación de ozono y calidad del aire que utiliza la SEDEMA o el mismo INECC.

Se acordó la ejecución de una etapa inicial de pruebas comparativas secuenciales con ambas gasolinas y la evaluación del efecto en las emisiones evaporativas al cabo de 4 semanas de contacto continuo con la gasolina E10, teniendo en cuenta los estudios internacionales en los cuales se ha reportado que el mecanismo de evaporación por permeabilidad de los plásticos se hace evidente en ese periodo. La Figura 2 muestra gráficamente la secuencia de pruebas con cada vehículo y combustible.

Figura 2. Secuencia de pruebas de laboratorio



Las pruebas para medir las emisiones de escape y evaporativas en la flotilla de vehículos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Emisiones Vehiculares y Ensayo de Motores del IMP situado en la Ciudad de México. El equipo y los métodos de muestreo y medición del

laboratorio cumplen con las especificaciones señaladas en las metodologías descritas en el Code of Federal Regulations de EUA y la Norma Oficial Mexicana NMX-AA-11-1993, en lo que compete a los procedimientos de medición de emisiones de vehículos ligeros nuevos que señala la norma NOM-042-SEMARNAT-2003.

Para muestrear y cuantificar las emisiones de escape se siguió el protocolo estandarizado denominado FTP-75, adoptado por la USEPA para verificar vehículos nuevos en planta, así también para evaluar combustibles, aditivos y dispositivos que pretenden disminuir las emisiones. Se utilizó la sección del laboratorio donde se ubica un dinamómetro de chasis eléctrico, provisto de rodillos de 48 pulgadas de diámetro, el cual está integrado a un sistema de muestreo a volumen constante (CVS) y un banco de análisis marca Horiba para cinco gases (CO, CO_2, hidrocarburos totales (HCT), metano y NO_x).

Las emisiones evaporativas de los vehículos en reposo se midieron en una caseta sellada de volumen fijo denominada SHED, por sus siglas en inglés, (Sealed Housing Evaporative Determination). La caseta SHED construida por Horiba dispone de computadora y programas para realizar las mediciones estandarizadas que establece la Norma NOM-042-SEMARNAT-2003 vigente. Para ello se deben medir las emisiones evaporativas del vehículo en reposo diurno (Diurnal Losses) y en reposo caliente (Hot Soak), cada una de ellas con duración de una hora. Cuenta además con un analizador de ionización de flama marca Horiba que cuantifica en el transcurso de la prueba la acumulación de hidrocarburos totales dentro de la caseta, en un rango de 0 a 300 ppm. El sistema calcula la masa de hidrocarburos al inicio y final de la prueba, reportando el acumulado en gramos por hora.

Antes de iniciar las pruebas de emisiones en los automóviles seleccionados se realizaron una serie de repeticiones de pruebas de aceleración y desaceleración en el dinamómetro para definir y fijar los coeficientes de rozamiento y carga de cada automotor, en función de su peso vehicular, área frontal y aerodinámica. Una vez definidas las condiciones del dinamómetro para cada automóvil, las unidades se prepararon con el primer combustible de prueba, que para todos los casos fue la gasolina Regular ZMVM, teniendo en cuenta que es el combustible comúnmente utilizado, los sistemas de control de los vehículos están habituados a él y no se requeriría de un proceso largo de acondicionamiento. Adicionalmente, el *canister* de carbón activado que atrapa los vapores de gasolina del automóvil estaría impregnado con los vapores de la gasolina regularmente utilizada, con lo

cual se evitaría en lo posible el efecto de "arrastre" de combustible entre las pruebas secuenciales.

El proceso de acondicionamiento consistió en términos generales en lo siguiente: Se drenó totalmente la gasolina almacenada en el tanque. Se cargó el tanque con 15 litros de gasolina de prueba. Se puso en marcha el motor y se operó en ralentí durante 10 minutos para barrer el combustible anterior y limpiar todo el conjunto de bomba, líneas y tanque. En seguida se realizó un recorrido aproximado de 2 km por el circuito de circulación de la Institución. Se drenó la gasolina utilizada para la limpieza del sistema y se abasteció nuevamente el tanque con gasolina de prueba hasta alcanzar el 40% de su capacidad.

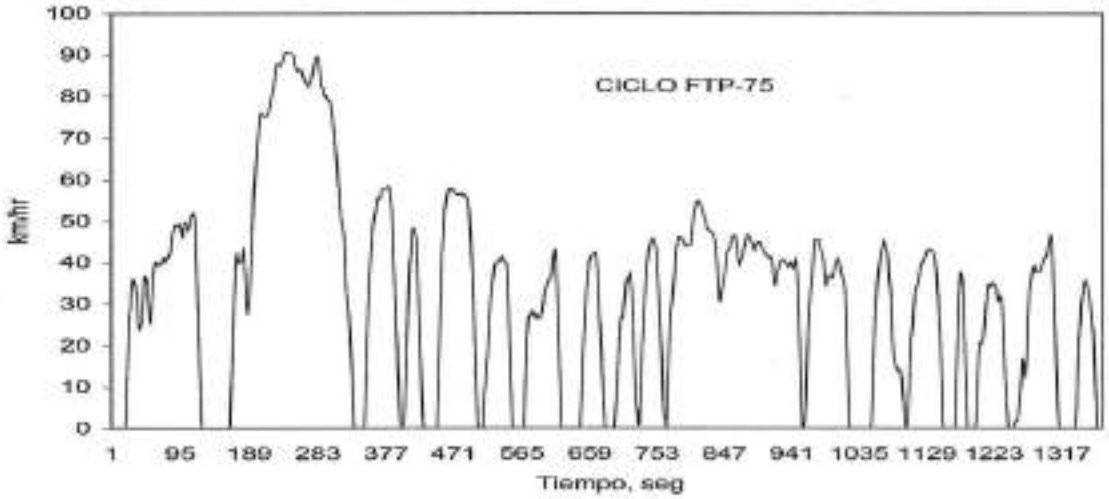
Se efectuaron dos pruebas consecutivas de acondicionamiento en el dinamómetro, siguiendo el patrón de manejo FTP-74 o LA-4, tratando de garantizar con ello que se drenaron los vapores del *canister*. Se procedió a estacionar el vehículo dentro del laboratorio para mantenerlo en reposo en el rango de temperatura de 20 a 30°C que establece el procedimiento de prueba. Al día siguiente y después de realizar la determinación de las emisiones de escape y evaporativas, el vehículo se acondicionó nuevamente en el dinamómetro, realizando una prueba LA-4, para que pudiera realizarse el duplicado de la primera determinación un día después. Se verificó y abasteció la cantidad de gasolina necesaria para mantener el tanque en el 40% de su capacidad.

Para realizar la medición de emisiones con el método FTP-75, las ruedas de tracción del vehículo se montan en los rodillos del dinamómetro, sin encender el motor. Se acopla la toma de muestra del sistema CVS al tubo de escape del vehículo y se coloca el ventilador de enfriamiento. Una vez instalado el vehículo el operador enciende el motor y sigue el patrón de manejo prestablecido.

En el procedimiento FTP-75 el automóvil inicia la prueba arrancando con el motor en frío y desarrolla una secuencia de manejo de 18 ciclos combinados de operación en ralentí, aceleración, diversas magnitudes de velocidad estable, así como desaceleración y frenado. Al finalizar las dos primeras etapas denominadas Transitorio frío y Estabilizado, se apaga el motor durante 10 minutos y reinicia la secuencia con los 5 primeros ciclos de la etapa anterior, denominada en este caso Transitorio caliente. El ciclo de acondicionamiento LA-4 utiliza los primeros 18 ciclos del FTP-75.

En el ciclo FTP-75 se simula un recorrido urbano estandarizado de aproximadamente 18 km, con una velocidad promedio de 32 km/hr y una velocidad máxima de 91 km/hr. En el tiempo que dura el ciclo (~31 minutos), 17% corresponde a marcha de ralentí, 34% de aceleración y 29% de frenado, de acuerdo con la Figura 3.

Figura 3. Secuencia de manejo para la prueba FTP-75



Desde el arranque del automóvil y durante las tres fases consecutivas que comprenden la prueba, el sistema CVS captura los gases de escape y los diluye con aire ambiente. Se toma continuamente una porción de los gases diluidos y se almacenan en bolsas Tedlar. Al finalizar cada fase se analizan los gases contenidos en las bolsas y se determina la concentración de cada uno de los contaminantes primarios sujetos a regulación. Con los resultados del análisis y la información de las variables de muestreo se realiza un balance de materia para determinar la masa de los contaminantes que regula la Norma (CO, hidrocarburos y NO_x), expresada en gramos por kilómetro, así como el rendimiento de combustible en kilómetros por litro, obtenido mediante el balance de carbono consumido en la gasolina y el emitido en forma de CO_2, CO e hidrocarburos.

La determinación de emisiones FTP-75 con cada combustible de realizó por duplicado. Para calificar la repetitividad entre las dos pruebas, se adoptó el criterio propuesto por el Southwest Research Institute, así como en otros estudios consultados, en los cuales se verifica que la relación entre la emisión alta y baja de dos mediciones consecutivas, para el mismo vehículo, operador y combustible, sea menor a 1.33 para los hidrocarburos, menor a

1.7 para CO y menor a 1.29 para NO_x, (*CRC, 2014*). De no cumplirse esta condicionante, se realiza una tercera prueba de emisiones.

Las emisiones evaporativas de reposo diurno se miden antes de realizar la prueba de emisiones de escape FTP-75 y las evaporativas de reposo caliente se determinan al finalizar el FTP-75. El proceso de acondicionamiento y reposo del sistema vehículo-gasolina corresponde a lo descrito con anterioridad, pero antes de ingresar a la caseta SHED para medir la evaporación diurna se drena la gasolina utilizada en el acondicionamiento, se abastece el tanque con gasolina fría (~2°C) y posteriormente ingresa a la caseta SHED sin encender el motor. La prueba inicia cuando la gasolina del tanque alcanza los 15°C. El sistema de control de la caseta SHED debe ir elevando la temperatura de la gasolina aproximadamente 0.25°C cada minuto. El vehículo permanece una hora en la caseta y la gasolina del tanque debe alcanzar los 30°C. Se utiliza una resistencia para calentar por radiación la parte inferior del tanque. En caso de haber una desviación mayor a $\pm$2.8°C, entre la temperatura del tanque y la requerida, el sistema cancela la prueba y es necesario repetirla al siguiente día, previo acondicionamiento del vehículo.

Al concluir la prueba de reposo diurno el vehículo se lleva al dinamómetro, sin encender el motor, para continuar con la prueba de emisiones de escape FTP-75 conforme a lo descrito con anterioridad. Cuando concluye la prueba FTP-75 el conductor mantiene encendido el motor mientras se desmonta el vehículo del dinamómetro y se lleva a las cercanías de la caseta SHED. El vehículo ingresa al SHED con el motor apagado y se mantiene en reposo durante una hora. En este caso no se realiza el control ni monitoreo de la temperatura del tanque.

Además del análisis de los contaminantes que regula la norma de emisiones, se realizó en la Sección de Análisis Orgánico del Laboratorio el análisis de las especies de hidrocarburos presentes en las emisiones de escape y evaporativas. Para analizar los gases del sistema CVS y SHED, con jeringas de 2 litros se toman muestras de las bolsas Tedlar y de la caseta SHED. Las muestras se inyectan a un muestreador automático que las transfiere de manera programada a un sistema crioconcentrador marca Entech Modelo 7100A. La muestra concentrada pasa a un cromatógrafo Agilent 6890N provisto de detector FID y una columna de Metil Fenil Silicón de 100 metros y 0.25 micras. Los compuestos de uno y dos carbones se analizan en otro cromatógrafo Agilent 6890N equipado con detector FID y una columna Plot/Q de 30 metros y 0.32 micras. Los cromatógrafos están provistos de programas que elevan escalonadamente la temperatura para hacer una mejor separación de los

compuestos. El sistema puede identificar y cuantificar hasta 169 compuestos de C_1 a C_{12}. Para la cuantificación de la masa emitida de cada compuesto, se analiza también una muestra del aire de dilución del sistema CVS.

En la misma sección de Análisis Orgánico se midió también la concentración de aldehídos y cetonas presentes en las emisiones de escape, utilizando la técnica que consiste en formar complejos derivados de la 2,4 dinitrofenilhidrazina, mediante la adsorción de gases en cartuchos impregnados con ese reactivo. Los cartuchos se colocan en un muestreador que toma continuamente una alícuota de los gases diluidos del equipo CVS, para cada una de las tres etapas de la prueba FTP-75. Los complejos formados se extraen de los cartuchos por dilución con acetonitrilo. La solución resultante se inyecta a un cromatógrafo de líquidos HPLC marca Agilent modelo 1100 con detector UV visible. Los hidrocarburos y carbonilos identificados en las emisiones se cuantifican y se reportan en mg por kilómetro.

En función de la disponibilidad de los vehículos y capacidad del laboratorio de emisiones, se programaron dos vehículos por semana. Todos los automóviles iniciaron el protocolo de la prueba de flotilla consumiendo la gasolina Regular ZMVM y posteriormente se procedió con la gasolina Regular E10. En los vehículos Jetta, Tiida y Vento, al finalizar las pruebas con Regular E10 se realizaron mediciones complementarias con la gasolina Regular ZMVM debido que al iniciar el protocolo el equipo de medición de CO_2 del laboratorio presentó problemas de medición estable. Sin embargo, los resultados sirvieron para evaluar el comportamiento del vehículo en el tiempo y su estabilidad. Independientemente de la secuencia, en todos los vehículos se realizó el proceso de acondicionamiento y cambio de combustible para poder realizar un análisis comparativo entre pruebas consecutivas de efecto inmediato entre ambas gasolinas.

4.4 Comportamiento de las emisiones de escape en pruebas de laboratorio.

De conformidad con el protocolo de pruebas aprobado, al utilizar la gasolina con etanol las emisiones se cuantificaron en dos eventos, inmediatamente después de medir el comportamiento con la gasolina Regular ZMVM, lo que comúnmente se denomina como *pruebas secuenciales*, y después de estar aproximadamente un mes en contacto continuo con la gasolina Regular E10, con excepción del vehículo Dodge RAM. De acuerdo con lo que se observa en las Figuras 4, 5 y 6, los tres contaminantes muestran similitud entre los dos eventos de medición por duplicado para cada uno de los vehículos utilizados.

Figura 4. Comparación de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75

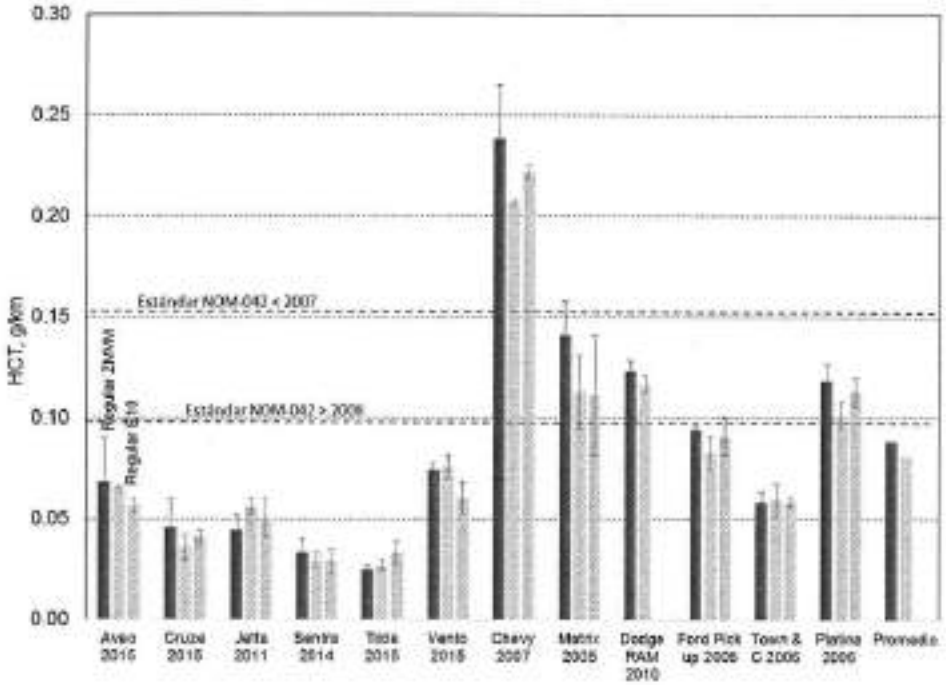


Figura 5. Comparación de emisiones de monóxido de carbono en pruebas FTP-75

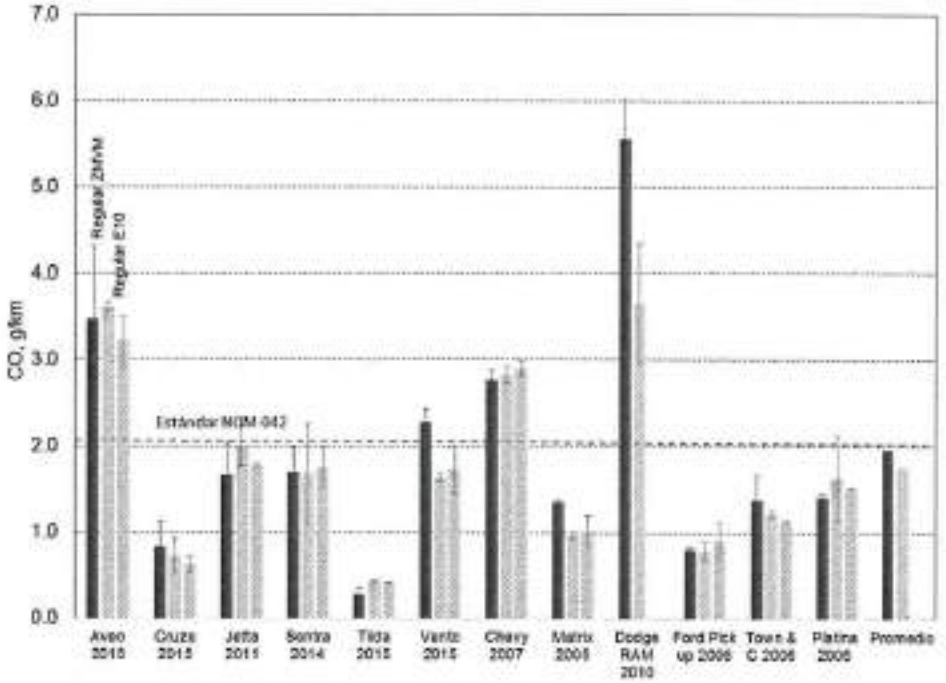
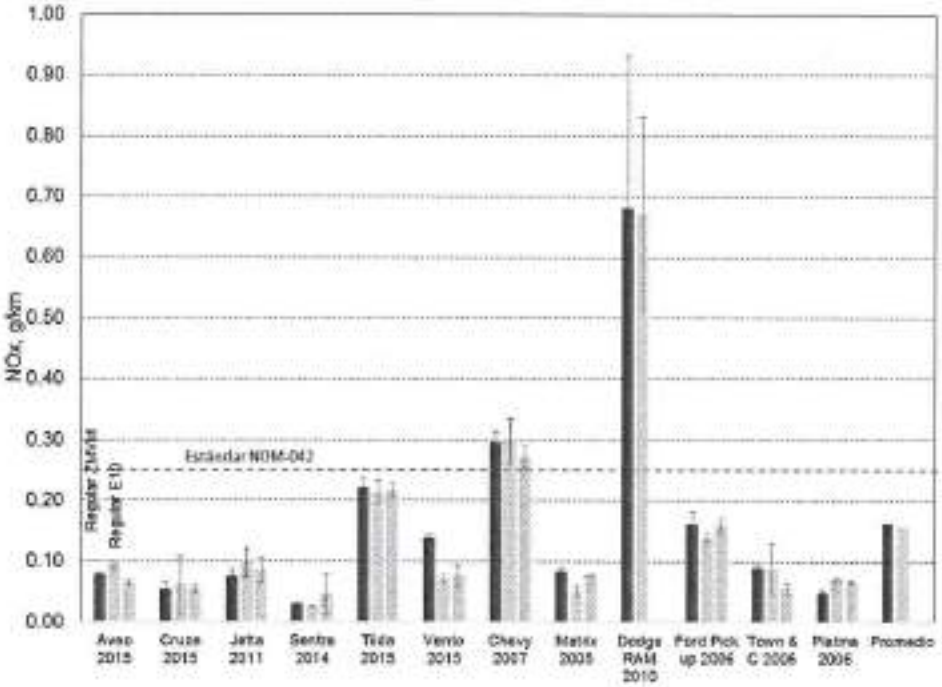


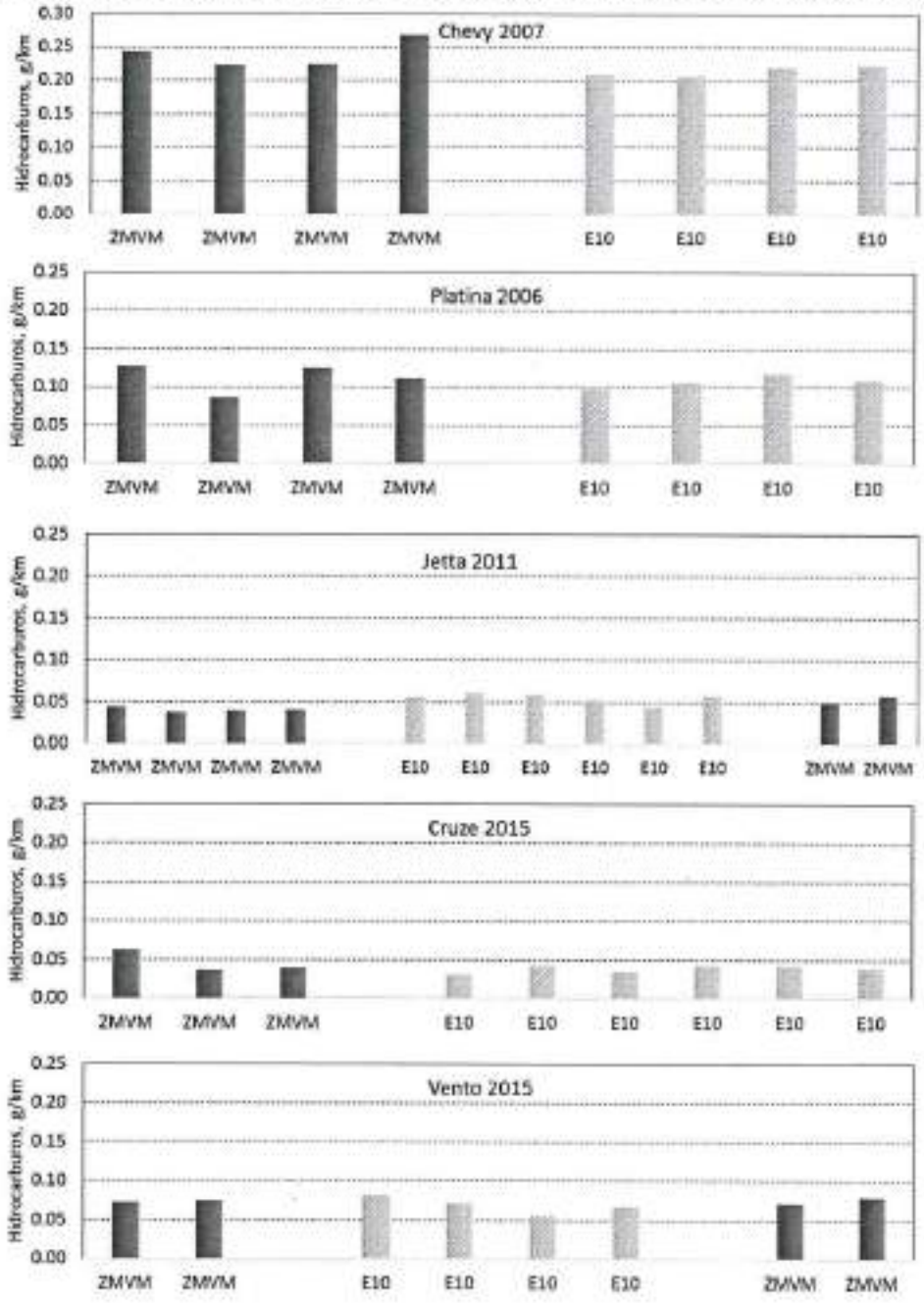
Figura 6. Comparación de emisiones de óxidos de nitrógeno en pruebas FTP-75



Las gráficas resaltan las diferencias entre los factores de emisión de los distintos vehículos probados en el laboratorio, en particular las magnitudes de algunos de los vehículos año-modelo 2010 y anteriores. Los vehículos más recientes, presentan los factores de emisión más bajos, particularmente en hidrocarburos y óxidos de nitrógeno. Por otra parte, es notorio el comportamiento de los vehículos con más altas emisiones y mayor dispersión en el comportamiento de las emisiones para un mismo combustible, como es el caso de los vehículos Chevy 2007 y RAM 2010, lo cual denota inestabilidad en su operación, independientemente del combustible que se utilice.

Es importante destacar que la variabilidad de las emisiones para las dos gasolinas corresponde al comportamiento habitual de un vehículo en el laboratorio. Conforme las emisiones son más cercanas a cero, para una misma condición de pruebas secuenciales, la diferencia en masa tiende a ser mínima, sin embargo, puede dar una diferencia porcentual muy amplia. En la Figura 7 se observa gráficamente el comportamiento en la emisión de hidrocarburos de un alto emisor y vehículos de bajas emisiones seleccionados para mostrar lo descrito y que es común en este tipo de pruebas, de lo cual se deriva en muchos casos que las diferencias observadas no resulten significativas.

Figura 7. Secuencia de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75



Se infiere que los vehículos probados representan las condiciones regulares de operación del parque vehicular, con diferencias importantes en las condiciones de mantenimiento del

motor y su sistema de control de emisiones. En ese sentido, los vehículos representarían los escenarios en que podría utilizarse una u otra gasolina, así como el impacto esperado.

Por otra parte, cabe resaltar que con ambas gasolinas ningún automóvil sobrepasa el doble del estándar de hidrocarburos emitidos por el escape que establece la Norma y los vehículos cumplen con la definición de "emisores normales". Sin embargo, los vehículos Aveo, Chevy y RAM, al menos en un contaminante, sobrepasan el correspondiente estándar de vehículos nuevos. El resto de los automóviles muestran niveles de emisión satisfactorios. Las emisiones promedio de cada vehículo en las pruebas secuenciales entre ambas gasolinas se registran en el Cuadro 5, así como en las Figuras 8, 9 y 10.

Cuadro 5. Comparación de los factores de emisión en pruebas FTP-75

Vehículo	Hidrocarburos, g/km		Diferencia, %	Monóxido de carbono, g/km		Diferencia, %	Óxidos de nitrógeno, g/km		Diferencia, %	Rendimiento de combustible, km/l		Diferencia, %
	Regular ZMVM	Regular E10		Regular ZMVM	Regular E10		Regular ZMVM	Regular E10		Regular ZMVM	Regular E10	
Chevrolet Aveo 2015	0.088	0.086	-3.7	3.47	3.61	3.9	0.075	0.094	20.0	9.06	8.92	-1.5
Chevrolet Cruze 2015	0.046	0.036	-21.2	0.84	0.72	-13.5	0.054	0.061	12.9	7.67	7.79	1.5
VW Jetta 2011	0.044	0.056	26.0	1.67	2.00	20.1	0.075	0.097	29.6	8.42	8.11	-3.6
Nissan Sentra 2014	0.033	0.030	-10.6	1.70	1.68	-1.0	0.030	0.026	-13.6	8.89	8.92	0.3
Nissan Tiida 2015	0.025	0.027	9.1	0.28	0.44	55.1	0.221	0.213	-3.6	9.21	8.90	-3.3
VW Vento 2015	0.075	0.076	1.3	2.28	1.64	-27.9	0.138	0.072	-47.9	9.24	9.22	-0.3
Chevrolet Chevy 2007	0.239	0.207	-13.3	2.77	2.82	1.9	0.297	0.298	0.4	9.67	9.68	0.0
Toyota Matrix 2005	0.141	0.113	-19.9	1.35	0.97	-28.3	0.084	0.051	-38.0	10.84	10.72	-1.1
Dodge RAM 2010	0.123	0.117	-5.1	5.56	3.66	-34.1	0.682	0.672	-1.5	4.72	4.68	-1.0
Ford F-150 2006	0.095	0.083	-12.2	0.80	0.79	-1.3	0.161	0.139	-13.4	5.65	5.60	-0.9
Chrysler Town & C 2006	0.058	0.060	2.9	1.38	1.22	-11.8	0.069	0.068	-0.2	5.19	5.32	2.5
Nissan Platina 2006	0.119	0.102	-14.3	1.41	1.63	15.6	0.048	0.072	49.0	9.28	9.21	-0.8
Promedio	0.089	0.081	-5.0	1.96	1.77	-1.8	0.163	0.157	-0.6	8.15	8.09	-0.7

Los resultados muestran que las emisiones de los automotores no describieron una tendencia definida de comportamiento favorable hacia una u otra gasolina, mientras que las diferencias que llegaron a observarse no fueron de la misma magnitud para todos los vehículos. Ocho vehículos presentaron tendencia a emisiones menores en hidrocarburos, así como siete vehículos en CO y NO_x cuando utilizaron la gasolina Regular E10.

Conforme al análisis estadístico del comportamiento de las emisiones para cada vehículo, las diferencias significativas son: Para hidrocarburos en el vehículo Jetta, para CO en los vehículos Tiida, Vento, Matrix y Dodge RAM, en tanto que para los NOx son los vehículos Vento y Platina, aunque varios de ellos en sentidos opuestos. Dichos vehículos, sombreados en el Cuadro 5, muestran las diferencias porcentuales más grandes y generalmente se asocian con los factores de emisión de menor magnitud.

Figura 8. Comparación de emisiones de hidrocarburos totales en pruebas FTP-75

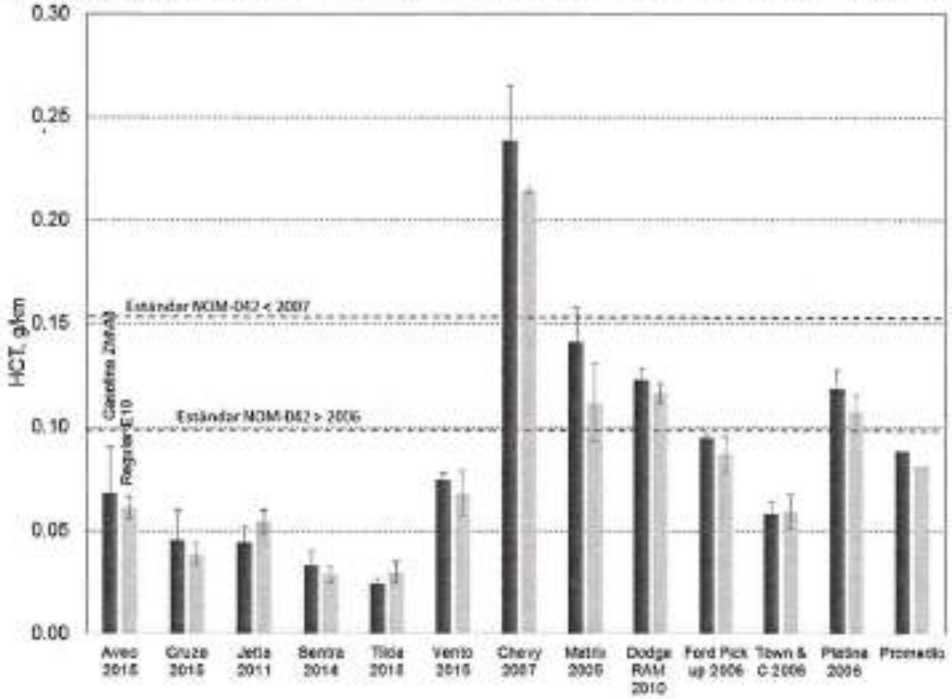


Figura 9. Comparación de emisiones de monóxido de carbono en pruebas FTP-75

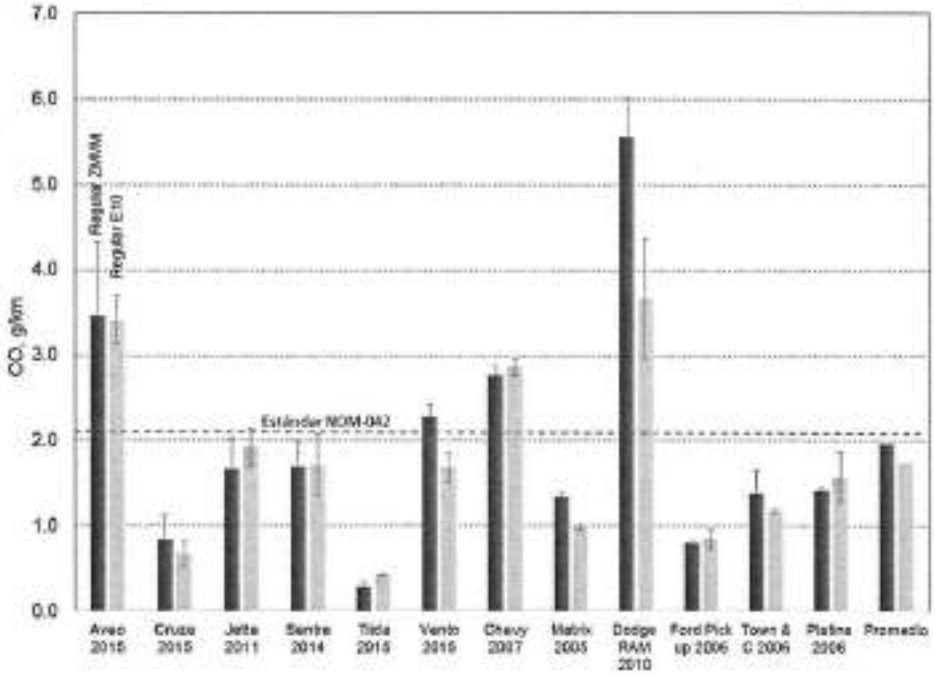
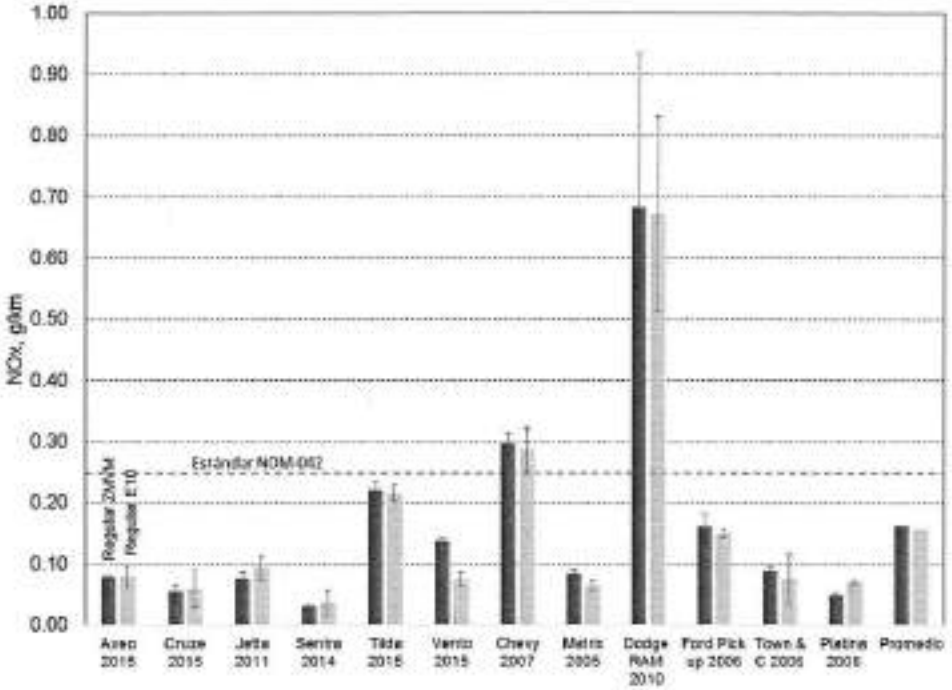


Figura 10. Comparación de emisiones de óxidos de nitrógeno en pruebas FTP-75



Al utilizar la gasolina Regular ZMVM la flotilla presenta una emisión promedio de hidrocarburos de 0.089 g/km, en CO de 1.96 g/km y en NO_x de 0.163 g/km. Los factores de emisión promedio con la gasolina Regular E10 son de 0.081 g/km de hidrocarburos, 1.77 g/km de CO y 0.157 g/km de NOx. La base de datos fue analizada para verificar el tipo de distribución y de pruebas estadísticas factibles. Debido a las características de los datos (distribución asimétrica) y tamaño de las bases de datos (N=38), se aplicó la prueba de Wilcoxon, que examina las diferencias entre las medias, involucrando datos pareados.

Las emisiones de los contaminantes bajo estudio fueron analizadas mediante la prueba de Wilcoxon para determinar si los valores centrales (medias) son estadísticamente diferentes entre los autos que usaron Regular ZMVM y los que usaron Regular E10. En el Cuadro 6 se muestran los resultados, indicando los estadísticos calculados de la prueba (T, Z y el valor de *p*). Estos resultados indican que, con una significancia de 0.05, no existe diferencia estadística entre las medianas de las emisiones de contaminantes, para una muestra N= 38, ni de rendimiento con N= 28.

Cuadro 6. Prueba de Wilcoxon para emisiones reguladas y rendimiento del combustible

Variables	N	T	Z	valor de *p*
HCT ZMVM vs. HCT E10	36	262	1.573	0.116
CO ZMVM vs. CO E10	36	283	1.269	0.207
NO_x ZMVM vs. NO_x E10	36	294	0.867	0.386
Rendimiento ZMVM vs. Rendimiento E10	28	185	0.410	0.682

Los resultados sobre el comportamiento de las emisiones reguladas de escape sustentan la hipótesis que plantea que conforme evolucionan las tecnologías de combustión y control de las emisiones de los automotores, la oxigenación de las gasolinas tiende a generar efectos mínimos sobre las emisiones, debido a que los sistemas ofrecen un mejor control de la relación aire-combustible. Por otro lado, en el caso de los vehículos que muestran un funcionamiento deficiente como resultado del propio deterioro de los sistemas o que adolecen de un mantenimiento adecuado, es evidente que las diferencias en emisiones que pudieran generar las gasolinas Regular ZMVM o Regular E10 son imperceptibles.

4.5 Comportamiento de las emisiones evaporativas en reposo

En los automotores a gasolina se tienen identificados tres mecanismos de generación y emisión de vapores de combustible a la atmósfera: fugas de líquido y vapores; venteo del tanque y pérdidas en el *canister* de carbón activado; así como la permeabilidad a través de los componentes de plástico. Las fugas de líquido y vapores ocurren cuando se presuriza el sistema de alimentación de combustible durante la operación del automóvil o al estar estacionado. Por otra parte, los vapores que se generan en el tanque por el aumento de temperatura en el transcurso del día, se atrapan en el *canister*, pero si se excede su capacidad de adsorción, son venteados a la atmósfera. La permeabilidad es un proceso de difusión por medio del cual las moléculas de combustible migran a través de los elastómeros (partes de hule y plástico) que conforman el sistema de almacenamiento y conducción de gasolina y sus vapores.

Los tres mecanismos de emisión de hidrocarburos pueden presentarse en las situaciones habituales de uso de un automotor: Al permanecer el automóvil estacionado durante el día sin haber puesto en marcha el motor y expuesto a los cambios de temperatura ambiente; al circular en el tránsito acostumbrado en ciudad y carretera; así como al estacionar el automotor después de haber efectuado un trayecto cotidiano. Las emisiones durante el reabastecimiento de gasolina constituyen una categoría adicional con una importante

contribución en las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera cuando no se dispone de sistemas de recuperación de vapores a bordo de los vehículos o en las gasolinerías.

Las emisiones generadas por venteo del *canister* y por permeabilidad son altamente dependientes de las temperaturas tanto del ambiente como las que puede alcanzar la gasolina en el tanque y el sistema de alimentación al motor. También cambian con la volatilidad y composición de la gasolina. De igual manera su magnitud depende de las características tecnológicas y materiales del sistema de combustible del vehículo. Asimismo, el venteo puede ser intermitente, mientras que la permeabilidad es permanente. Las fugas no dependen de ninguna de ellas, (*Haskew, 2008*).

Las emisiones por permeabilidad suceden con cualquier gasolina, pero se ha observado que aquellas que contienen etanol en las concentraciones habituales tienden a aumentarlas. De acuerdo con lo que reportan diversos estudios realizados con el patrocinio del Consejo de Investigación Coordinada (CRC) de EUA, se observó que con la gasolina E10 la permeabilidad de los sistemas de alimentación de combustible convencionales aumenta entre 0.86 y 2 gramos por día, en tanto que en los sistemas con tecnología de vanguardia suelen ser del orden de 0.8 gramos por día, respecto de las gasolinas que contienen MTBE y las que no lo contienen, (*Haskew, 2004, 2008*).

Cabe mencionar que en EUA el tema de la permeabilidad y el uso masivo de etanol generó preocupación en las ciudades que presentan regularmente concentraciones de ozono elevadas, particularmente cuando se han emprendido acciones para reducir y controlar las emisiones evaporativas. Entre dichas acciones cabe destacar la entrada en 2004 de la normatividad Tier 2 que restringe las emisiones evaporativas de los vehículos por debajo de 500 mg para una prueba de reposo diurno de 3 días más un reposo caliente de una hora. En estas condiciones las emisiones por permeabilidad podrían ser superiores al máximo permitido por la autoridad ambiental, (*MECA, 2010*).

La emisión por permeabilidad se mide en una cámara SHED de volumen variable especialmente modificada para ventear al exterior las emisiones evaporativas generadas por los otros mecanismos descritos con anterioridad. Debido a que se trata de emisiones de una magnitud inferior a la de los otros mecanismos de evaporación, se suelen remover los componentes del sistema de suministro de combustible de los vehículos y se montan en bancos especiales para medir su contribución con mayor certidumbre. El IMP no dispone de

este tipo de equipos y el estudio se concretó a medir las emisiones evaporativas conforme lo establece la normatividad en México; sin embargo, si el impacto por permeabilidad fuese de una magnitud considerable, generaría un incremento importante en el total de las emisiones y debería poder cuantificarse en las pruebas habituales.

De acuerdo con cálculos realizados en México, se estima que las emisiones evaporativas provenientes de los automotores contribuyen significativamente en el inventario de emisiones de hidrocarburos, muchos de ellos precursores de la formación de ozono, (*Schifter et al. 2014; SEDEMA, 2014*). Los vehículos provistos de sistemas de recuperación de vapores similares a los utilizados en EUA antes de 1995 y con una normatividad equivalente a la que establece actualmente la NOM-042-SEMARNAT-2003, pueden tener factores de emisión por evaporación del orden de 0.6 gramos por kilómetro, los cuales sobrepasan el estándar de 0.25 gramos de hidrocarburos por kilómetro por el escape, (*Tschantz, 2017*).

Cuando se pretenden utilizar las gasolinas con etanol en una región donde se tiene evidencia de problemas de altas concentraciones de ozono, es importante evaluar el impacto que pudiera haber en las emisiones evaporativas y su potencial de formación de ozono cuando se vislumbran cambios en la formulación y composición de las gasolinas.

Para cuantificar las emisiones evaporativas en reposo, con el motor sin operar, como lo establece la normatividad en México, se utiliza la caseta sellada de muestreo SHED, en la cual es posible cuantificar los tres mecanismos que generan las emisiones evaporativas. En este estudio se realizó la medición de las emisiones de reposo diurno y en caliente (Diurnal Losses y Hot Soak, respectivamente). Sin embargo, se realizó la medición de emisiones de reposo diurno en 9 vehículos únicamente, debido a que se requiere perforar el tanque de gasolina para instalar un termopar. En los vehículos Ford Pick up y Town & Country se cuantificaron únicamente las emisiones de reposo caliente, debido a que no se tuvo acceso a un punto de medición confiable de la temperatura del tanque.

Con base en estudios reportados en la literatura, se sabe que no es inmediato el efecto del etanol sobre las emisiones por permeabilidad, estabilizándose al cabo de cuatro semanas de uso continuo de la mezcla, (*Haskew, 2004*). Por lo tanto, en el protocolo de pruebas se estableció medir las emisiones evaporativas inmediatamente después de iniciar el uso de gasolina con etanol, así como después de haber estado en contacto continuo el sistema de combustible de los vehículos con la mezcla E10 durante 4 semanas aproximadamente. Si el

impacto por permeabilidad es considerable, las diferencias entre los dos eventos de medición deberán ser notables y significativas.

Las mediciones en reposo incluyen la cuantificación de los tres mecanismos que contribuyen a las emisiones evaporativas, pero no se puede diferenciar su aportación en el total medido en las pruebas de evaporación diurna (Diurnal) y de reposo caliente (Hot Soak). Los vehículos evaluados mostraron factores de emisión por debajo de límite máximo de 2 gramos que establece la Norma, lo cual denota avances tecnológicos en los sistemas de recuperación de vapores instalados en México, a pesar de mantener una normatividad similar a la que se tenía en EUA antes de 1995.

En el caso de la medición de emisiones evaporativas, los resultados mostraron una variabilidad importante entre pruebas con el mismo combustible, lo cual se infiere que es inherente al procedimiento de prueba, los bajos niveles de emisión y la condición de saturación y purga del sistema de cada vehículo, pudiendo ser una condición propia de cada marca ya que depende de la capacidad de cada sistema para retener una determinada cantidad de vapores, como puede observarse en las Figuras 11, 12, 13 y 14.

Figura 11. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas

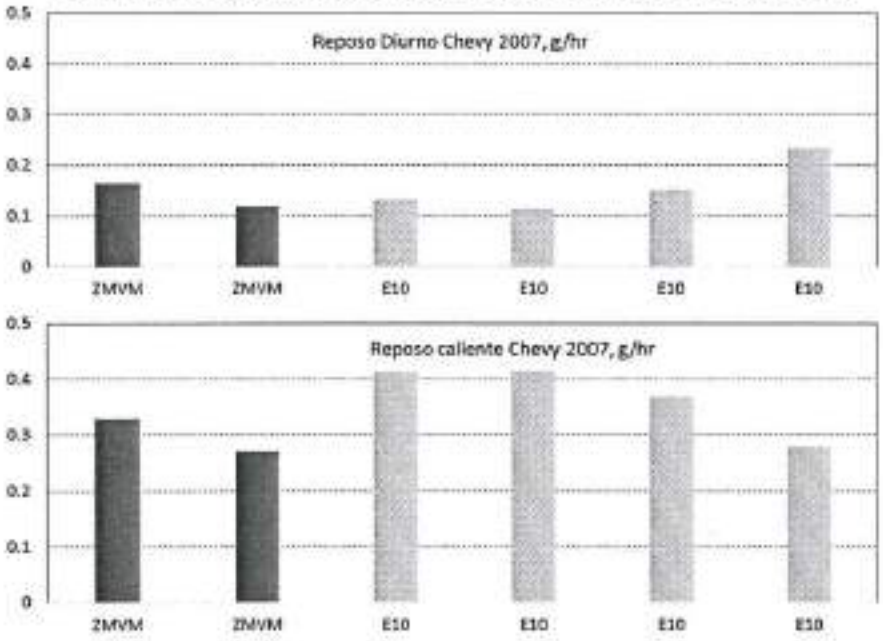


Figura 12. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas

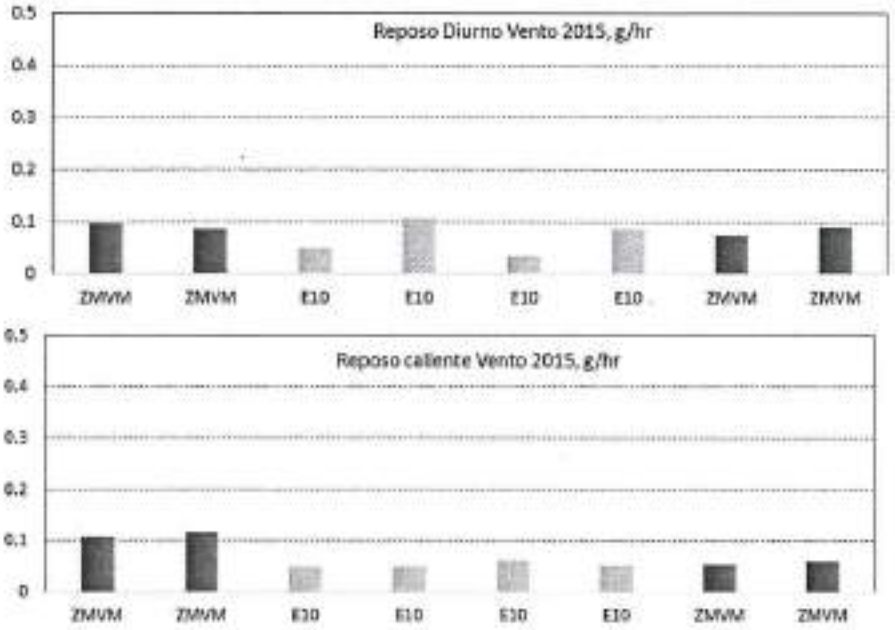


Figura 13. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas

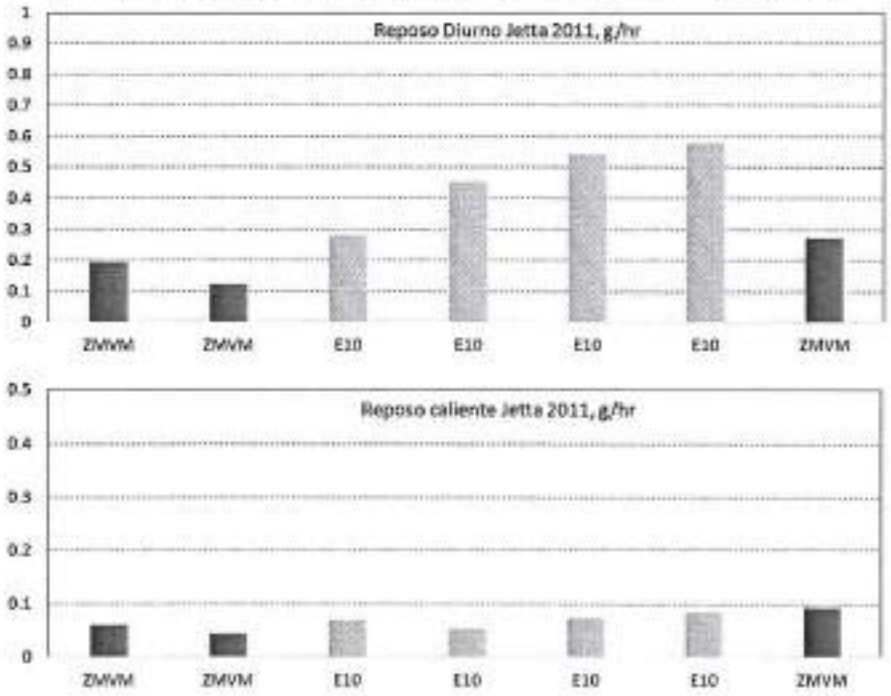
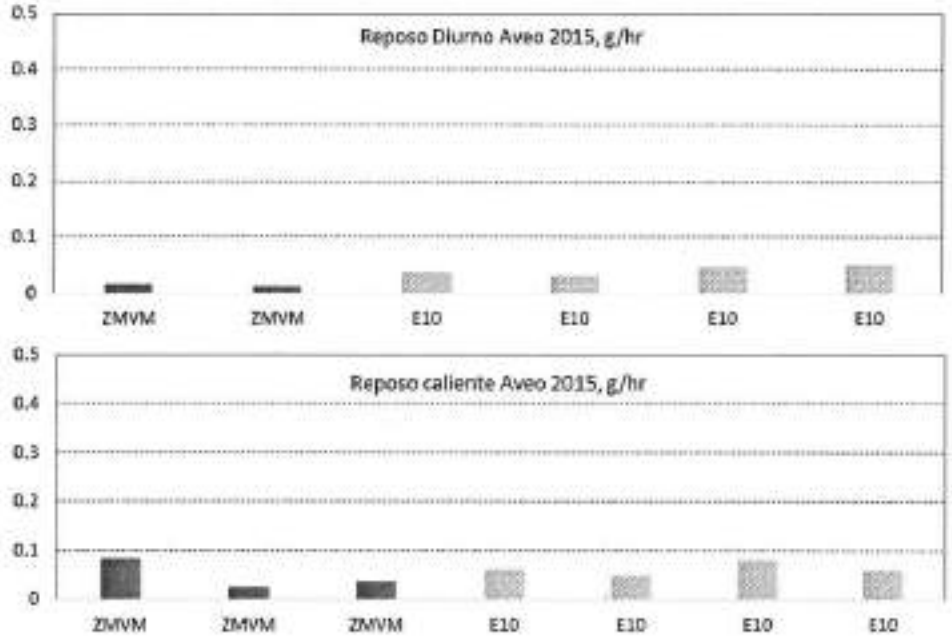


Figura 14. Comportamiento secuencial de emisiones evaporativas



Con base en resultados de estudios previos, es de esperarse que al comparar gasolinas con presiones de vapor similares, los factores de emisión se mantengan en magnitudes parecidas, sin embargo, las gráficas muestran que no hay una tendencia definida en el comportamiento de las emisiones, particularmente en lo concerniente a las emisiones de reposo diurno, con excepción del vehículo Jetta 2011 que muestra una clara diferencia entre ambas gasolinas.

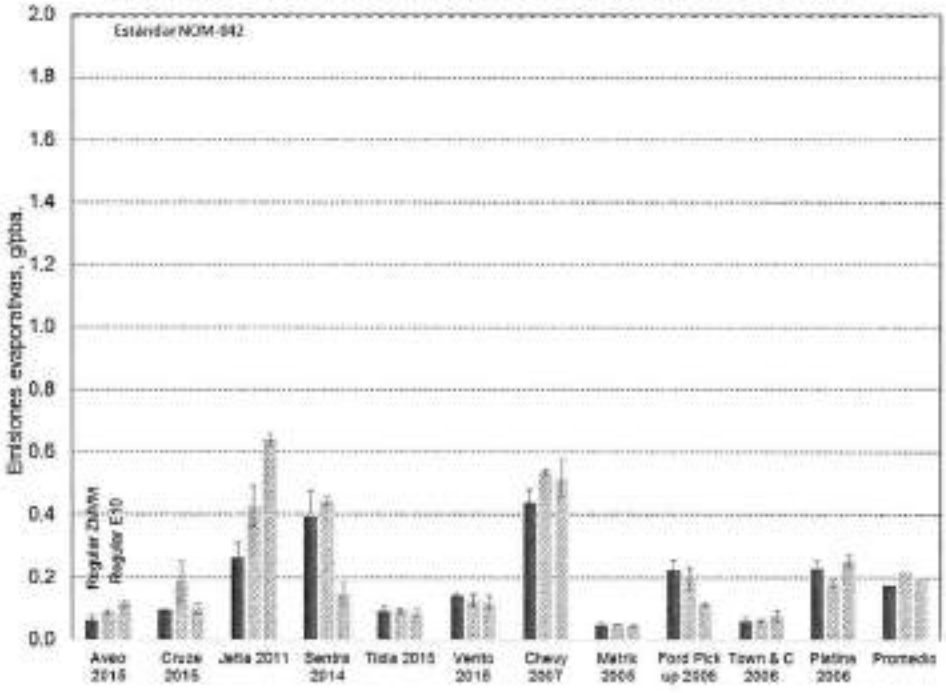
En el Cuadro 7 se presentan los resultados promedio de la suma de la masa de hidrocarburos observada en las dos pruebas de medición en reposo, para cada uno de los eventos de medición con cada gasolina, de acuerdo con lo que establece la Norma de emisiones, con excepción de los vehículos Ford Pick up y Town & Country, cuya medición corresponde exclusivamente a la medición de reposo caliente.

El promedio de las emisiones evaporativas muestra cierta tendencia a ser superior al utilizar la gasolina Regular E10, sin embargo, las diferencias analizadas estadísticamente no son significativas entre los dos combustibles. La Figura 15 describe el comportamiento observado en cada uno de los vehículos evaluados.

Cuadro 7. Comparación de factores de emisión por evaporación en reposo, g/prueba

Vehículo	Regular ZMVM	Regular E10 Efecto inmediato	Regular E10 Contacto continuo	Regular E10 Promedio
Chevrolet Aveo 2015	0.061	0.087	0.116	0.102
Chevrolet Cruze 2015	0.094	0.186	0.098	0.154
VW Jetta 2011	0.262	0.430	0.640	0.535
Nissan Sentra 2014	0.393	0.442	0.147	0.294
Nissan Tiida 2015	0.091	0.093	0.082	0.087
VW Vento 2015	0.143	0.126	0.117	0.122
Chevrolet Chevy 2007	0.441	0.536	0.516	0.536
Toyota Matrix 2005	0.049	0.048	0.044	0.046
Ford F-150 2008	0.222	0.195	0.112	0.162
Chrysler Town & C 2006	0.057	0.060	0.075	0.067
Nissan Platina 2006	0.227	0.180	0.252	0.216
	0.185	**0.216**	**0.200**	**0.211**

Figura 15. Comparación de emisiones evaporativas en reposo



Los factores de emisión promedio de la evaporación estática en caliente son del orden de 0.185 gramos por hora de prueba para la gasolina Regular ZMVM y 0.216 gramos para la gasolina E10. La dispersión en resultados, vinculados con el comportamiento propio de cada

vehículo, la repetitividad de la prueba y sus bajas emisiones, no permite inferir diferencias definidas entre las gasolinas utilizadas, lo cual puede ser consecuencia y consistente con la similitud en la presión de vapor de las gasolinas utilizadas.

Los resultados de los eventos de medición con la gasolina Regular E10, separados por un mes de contacto continuo con dicha gasolina, no muestran una tendencia definida entre los distintos vehículos, debido a que cuatro vehículos registran un aumento en las emisiones, tres van a la baja y los otros cuatro se mantienen prácticamente estables. Por lo tanto, los resultados no aportan evidencia para establecer si el fenómeno de evaporación por permeabilidad es evidente y significativo para el promedio de los vehículos, en comparación con las emisiones evaporativas inherentes a los otros mecanismos de evaporación y las tecnologías disponibles en el país.

De los resultados anteriores se infiere que para mantener niveles de emisión indistintos entre gasolinas formuladas con MTBE o con etanol, será importante que los productores consideren el diseño de la gasolina base para garantizar que la presión de vapor de la mezcla final se mantenga en magnitudes similares a las gasolinas actuales y dentro de las especificaciones de volatilidad. Sin embargo, deberá analizarse el impacto en la fórmula y el costo que ello implica.

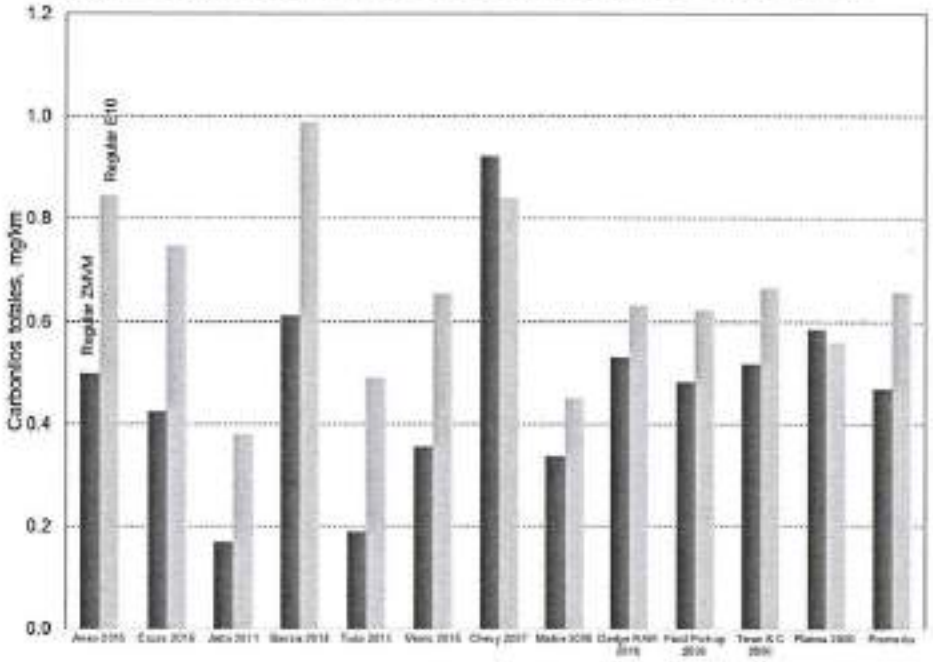
Se infiere además que si se ajusta la presión de vapor de la mezcla E10 en la misma magnitud de la gasolina Regular con volatilidad AA, actualmente en uso en las zonas críticas donde se pretende utilizar la E10, habría menor incertidumbre sobre el impacto que podría generar en las emisiones evaporativas.

4.6 Comportamiento de las emisiones de compuestos carbonílicos.

Los compuestos carbonílicos comprenden los aldehídos y las cetonas. Son productos de la combustión incompleta de compuestos de carbono, como en este caso la gasolina y se encuentran comúnmente en las emisiones de escape. El principal aldehído observado en el aire es el formaldehido y en zonas urbanas se estima que el tránsito de vehículos tiene una importante contribución. En las emisiones de los vehículos a gasolina se ha visto que los aldehídos representan entre el 2 y 4% de los hidrocarburos emitidos, y de ellos el formaldehido contribuye con cerca del 50%, el acetaldehído con el 25% y la acroleína con el 6%. Asimismo, es sabido que la emisión de compuestos carbonílicos aumenta con el uso de compuestos oxigenados, (Schauer *et al*, 2002).

En el análisis de las emisiones de aldehídos y cetonas, se identificaron y cuantificaron diez compuestos reportados por la USEPA como aquellos que comúnmente se encuentran presentes en las emisiones de escape de los automotores a gasolina. La Figura 16 compara los factores de emisión del total de carbonilos medidos en el laboratorio.

Figura 16. Emisión promedio de aldehídos y cetonas por el escape.



Se puede observar que la mayoría de los factores de emisión de los compuestos carbonílicos cuantificados se encuentran por debajo de un miligramo por kilómetro y son comparables con los niveles observados en vehículos de la misma tecnología, documentados en estudios realizados con anterioridad por la Institución, así como lo reportado en algunas referencias de la literatura relacionada con el tema. En este caso, hay una tendencia en la mayoría de los vehículos a emitir una mayor cantidad de carbonilos con la gasolina Regular E10. La masa total de los diez compuestos cuantificados se incrementa en promedio 39%, debido principalmente a la contribución del formaldehido, el acetaldehído y la acetona.

En general las emisiones de formaldehido, acetaldehído y acetona, compuestos presentes en mayor concentración, guardan proporción con la masa de hidrocarburos totales emitidos por el escape, de acuerdo con lo que se percibe en las Figuras 17 y 18.

Figura 17. Emisión de formaldehido en pruebas FTP-75 por vehículo.

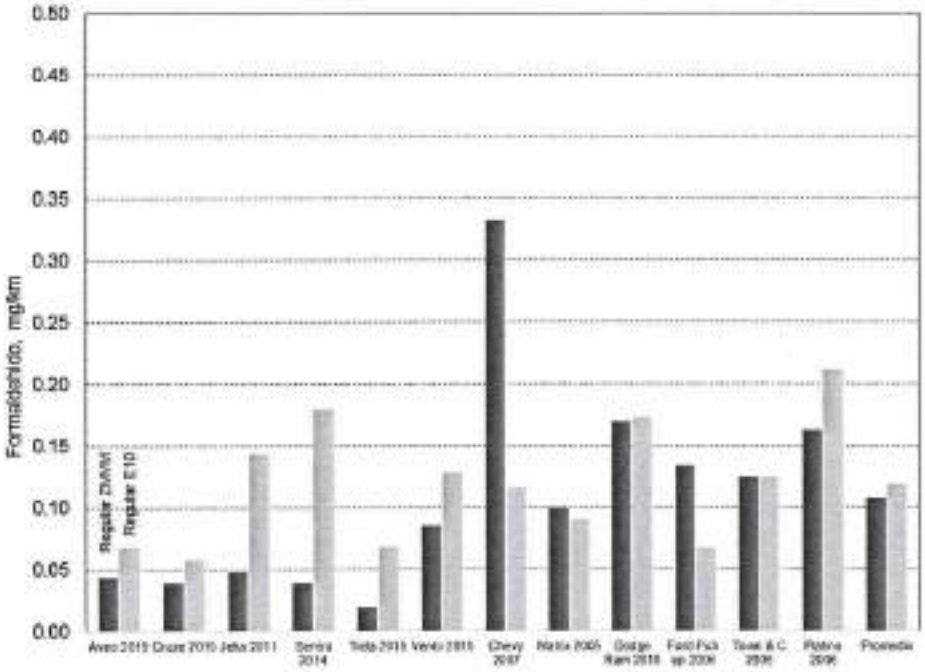
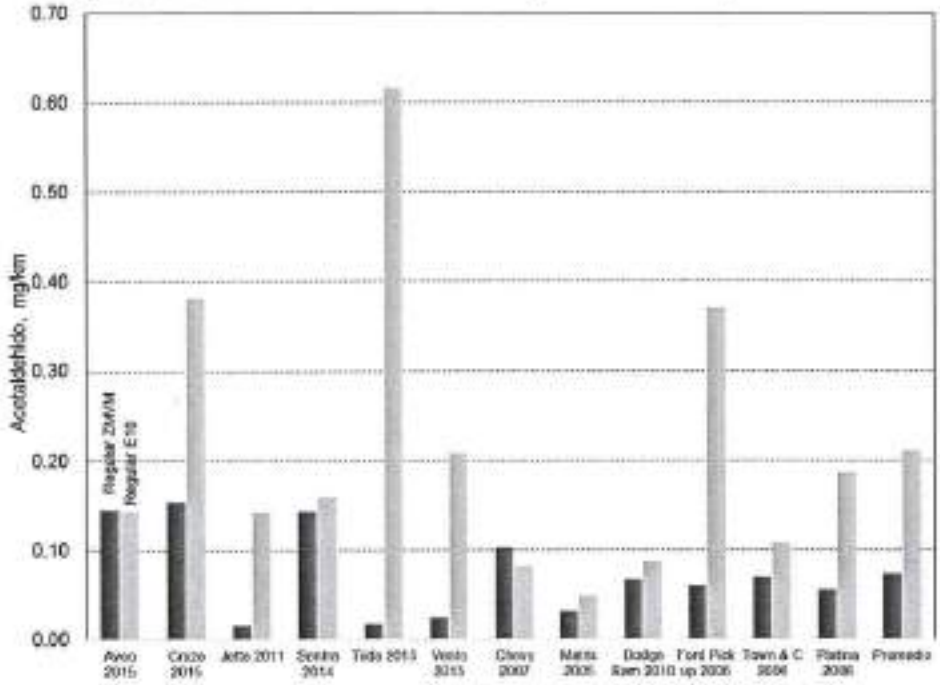


Figura 18. Emisión de acetaldehido en pruebas FTP-75 por vehículo.



Las emisiones de escape de los automóviles presentaron un incremento en el formaldehido de 10% y en el acetaldehído de 185% cuando utilizaron la gasolina con 10% volumen de etanol, como se ha venido observando sistemáticamente en estudios previos en México y en algunas otros laboratorios fuera del país, incluso en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones.

Entre los distintos aldehídos identificados en el escape, las diferencias observadas son estadísticamente significativas para el acetaldehído. Si bien es cierto que el incremento porcentual es considerable, resultará necesario evaluar el impacto que genera en el inventario de emisiones a la atmósfera, debido a que los carbonilos son los compuestos con la menor contribución en el total de COV emitidos por las fuentes móviles, en comparación con los aromáticos.

4.7 Emisión de compuestos tóxicos.

Los tóxicos en el aire comprenden un grupo diverso de contaminantes que, con suficiente exposición, se conoce o sospecha que causan efectos adversos en la salud humana, incluyendo cáncer, efectos en el desarrollo de órganos o tejidos, y daños en los sistemas inmunológico, neurológico, reproductivo o respiratorio.

La USEPA estima que las fuentes móviles son responsables de cerca del 44% de las emisiones de compuestos tóxicos. La legislación en EUA requiere que la USEPA regule los tóxicos provenientes de las fuentes móviles por medio de los combustibles, las emisiones, o ambos. La entidad ha señalado específicamente la necesidad de reducir las emisiones de benceno, 1,3 butadieno, formaldehido, acetaldehído, acroleína y los orgánicos policíclicos, (*HEI, 2007*).

En las emisiones de escape se identificaron siete compuestos (acetaldehído, benceno, 1,3 butadieno, etil benceno, formaldehido, tolueno y xilenos) clasificados por la USEPA como tóxicos que emiten las fuentes móviles, Figura 19. Sobresalen por su concentración los compuestos aromáticos como el benceno, tolueno y los xilenos, seguidos por el etil benceno, 1,3 butadieno, acetaldehido y formaldehido.

Figura 19. Principales tóxicos presentes en las emisiones de escape.

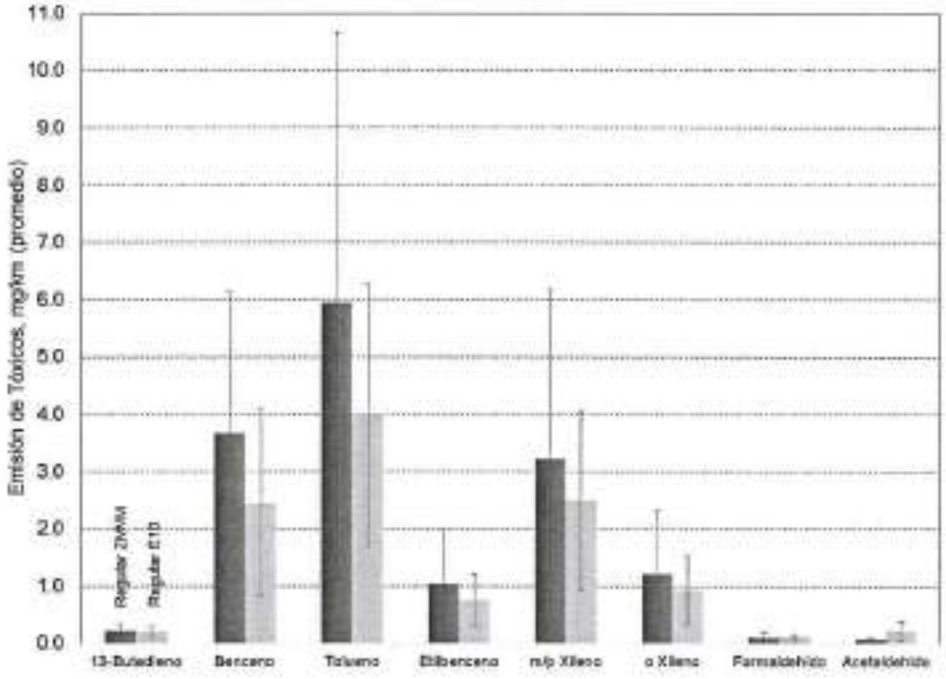
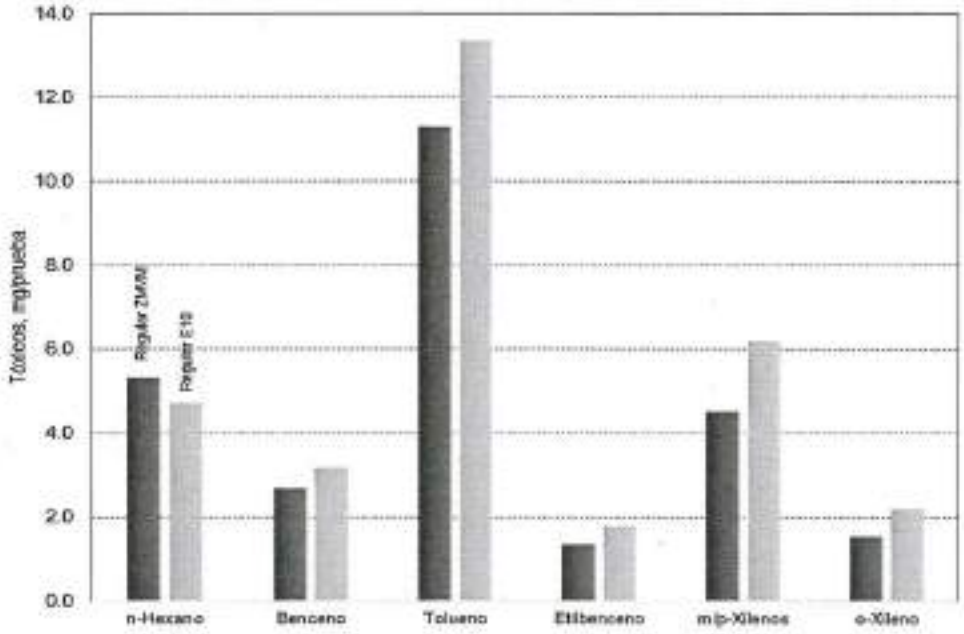


Figura 20. Compuestos tóxicos presentes en las emisiones evaporativas.



Se ha observado experimentalmente que la propensión a emitir menos o más compuestos aromáticos considerados como tóxicos dependerán de la fórmula de la gasolina. Es importante notar que debido a que la gasolina Regular E10 en su composición presenta un menor contenido de aromáticos, se infiere que el comportamiento promedio en las emisiones podría tener su origen en la composición del combustible. Sin embargo, el caso contrario se observa con el comportamiento promedio de los tóxicos presentes en las emisiones evaporativas, (Figura 20) debido a que no presentan correlación con la composición de la gasolina.

4.8 Especiación de emisiones y formación potencial de ozono.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) emitidos por el escape incluyen un número elevado de especies. Algunas de ellas forman parte de la gasolina y otras se generan durante las reacciones de combustión. La mayoría de las estrategias para el control de las emisiones pretenden mitigar el total de hidrocarburos sin importar la química particular de cada uno de los compuestos emitidos. Sin embargo, hoy en día se considera indispensable diferenciar entre los COV la reactividad particular de cada uno de ellos y su propensión a la formación de ozono. A las autoridades ambientales les interesa identificarlas y cuantificarlas con el propósito de evaluar el impacto de los cambios en la composición y uso de otros componentes en la gasolina.

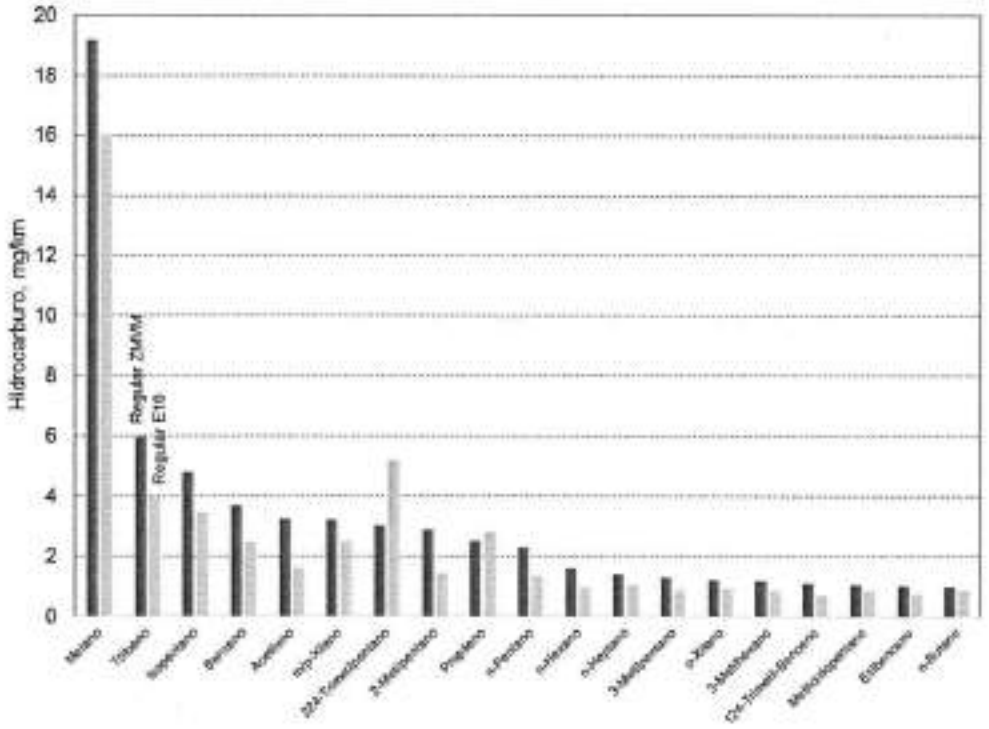
Para calificar el impacto asociado al uso de gasolinas con diferencias en la composición se identificaron y cuantificaron los hidrocarburos de C_1 hasta C_{12} presentes en las emisiones de escape y evaporativas. Las diferentes especies de los gases orgánicos, a excepción de metano (NMOG), exhiben distinta propensión a promover la formación de ozono. La formación potencial de ozono (FPO) y la reactividad específica de las emisiones de escape son los factores que determinan el impacto ambiental del par vehículo-combustible. Por lo tanto, para la medición de FPO es necesario tener una descripción detallada de los compuestos orgánicos emitidos por los autos.

Mediante el sistema de concentración criogénica acoplado a cromatografía de gases, se identificaron aproximadamente 160 especies en cada una de las muestras analizadas. En el análisis de las especies emitidas, se consideran las emisiones ponderadas de la prueba FTP-75. Con los factores de emisión de cada hidrocarburo, reportados en mg/km o mg/prueba,

se estimó el potencial de formación de ozono de cada par vehículo-combustible, con la finalidad de evaluar su posible impacto en la calidad del aire.

De los 160 compuestos observados en el análisis de las emisiones de escape, sobresalen en promedio 20 especies en alta concentración. Dichos compuestos presentan un comportamiento que es característico en la mayoría de los automotores de reciente tecnología y que también ha sido observada en otros estudios internacionales. En la Figura 21 se presenta el promedio de los hidrocarburos que predominan en la emisión de escape de los vehículos probados.

Figura 21. Especies presentes en mayor concentración en las emisiones de escape.



Los patrones emisión promedio en los 20 compuestos con mayor concentración son similares para las dos gasolinas, aunque resalta la tendencia de las emisiones con la gasolina Regular E10 a tener una menor emisión de aromáticos. En vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones predomina la emisión de metano, que aunque prácticamente no es reactivo, sí contribuye en la emisión de gases de efecto invernadero. Respecto a los compuestos con factores de emisión más altos sobresalen; entre las parafinas el isopentano y el trimetil

pentano; el tolueno, el benceno y los xilenos entre los aromáticos, que además de ser reactivos son considerados como compuestos tóxicos; entre las olefinas destaca la presencia de propileno. En todos los automóviles se tiene una contribución importante de aromáticos como el benceno, tolueno y xilenos, de ahí la importancia de regular la concentración de aromáticos en las gasolinas.

La presencia de los compuestos señalados se deriva en algunos casos de la composición de la gasolina, los cuales no son quemados en el proceso de combustión, en tanto que otros se producen durante el mismo fenómeno. Estudios realizados en otros países muestran un comportamiento similar en la presencia de los mismos compuestos,

Para cuantificar el potencial de formación de ozono de las emisiones de cada par vehículo-combustible, se aplicó la metodología de Carter, la cual consiste en multiplicar la masa del compuesto identificado por su índice de reactividad. Su importancia reside en el análisis de la relación que puede tener la composición de la gasolina con las emisiones y su potencial de formación de ozono, estimando el impacto que tendría en la atmósfera. La Figura 22 muestra comparativamente los 10 hidrocarburos que más contribuyen por su reactividad en la formación potencial de ozono.

En el caso de las emisiones de escape, exceptuando cuatro vehículos que presentan una tendencia a formar más ozono con la gasolina E10, el resto mantiene una propensión a reducir la formación potencial de ozono, predominando éstos en el promedio, como se observa en la Figura 23.

Si los compuestos que predominan en concentración en el escape son similares para los distintos vehículos, las diferencias observadas en la formación potencial de ozono se atribuyen principalmente a la masa total de hidrocarburos emitida por cada vehículo, por lo que se suele calificar la reactividad de las emisiones de cada gasolina al normalizarlas respecto a la masa total de COV emitidos, denominada Reactividad Específica (*Owen, 1995*), Figura 24.

En el análisis estadístico de la potencialidad de las emisiones a formar ozono, se observa que la diferencia promedio entre ambas gasolinas es significativa, en tanto que para la reactividad específica no se tiene evidencia de que se sean estadísticamente diferentes.

Figura 22. Especies con mayor contribución en la potencialidad a formar ozono.

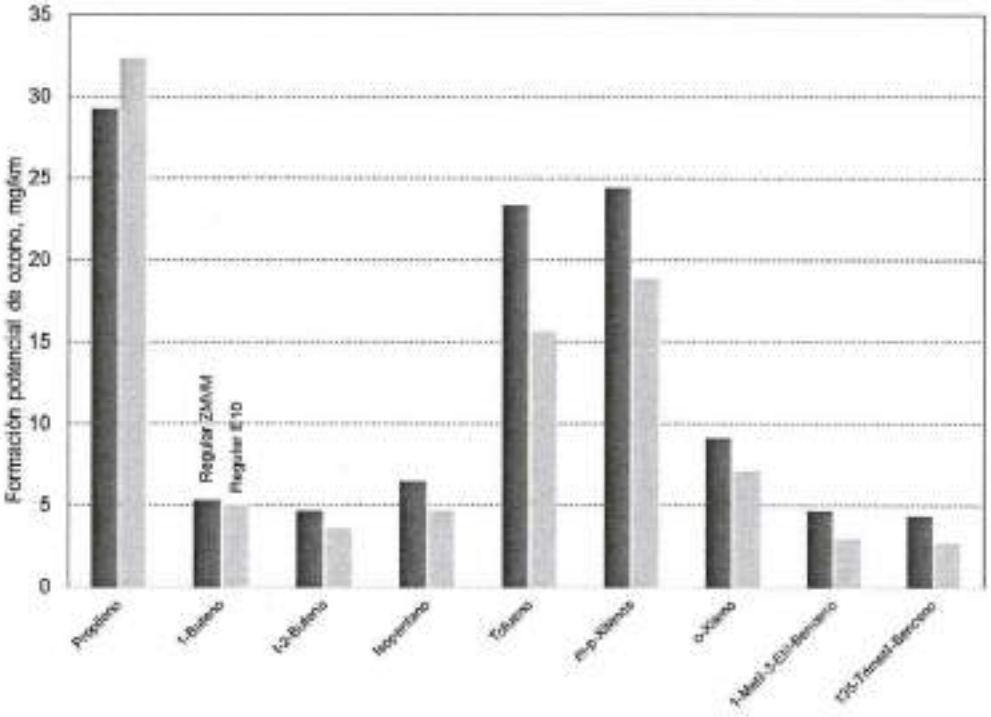


Figura 23. Formación potencial de ozono de los COV emitidos por el escape.

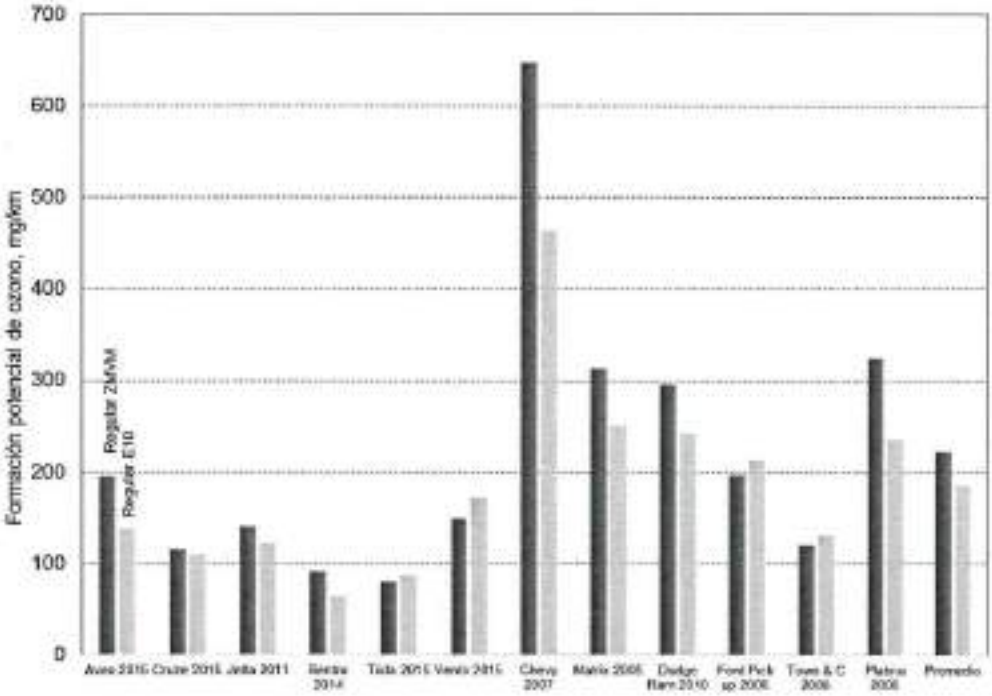
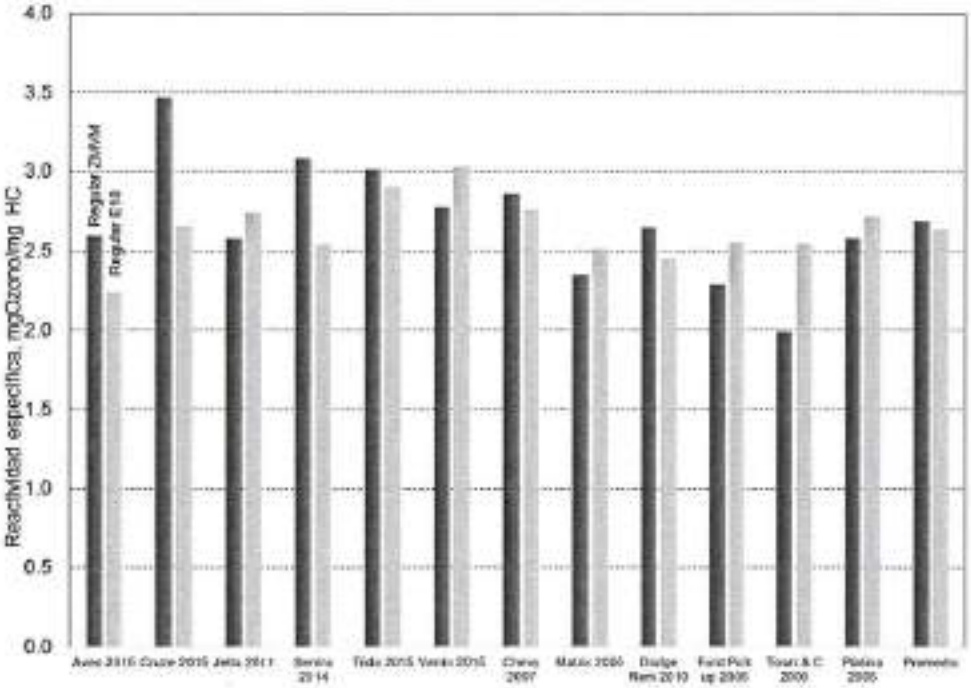


Figura 24. Reactividad especifica de las emisiones de COV por el escape.



En la especiación de las emisiones evaporativas sobresalen por su concentración 25 hidrocarburos en todos los vehículos analizados. Es importante resaltar la diferencia en concentración de los compuestos que se evaporan con mayor facilidad, lo cual está relacionado con la composición de cada gasolina, Figura 25.

Respecto a la formación potencial de ozono de los hidrocarburos presentes en la emisión por evaporación, en la Figura 26 se presenta la comparación de combustibles para cada vehículo. Al igual que sucede con la masa total de hidrocarburos emitida, no se observan diferencias significativas entre ambos combustibles.

Figura 25. Especies presentes en mayor concentración en las emisiones evaporativas

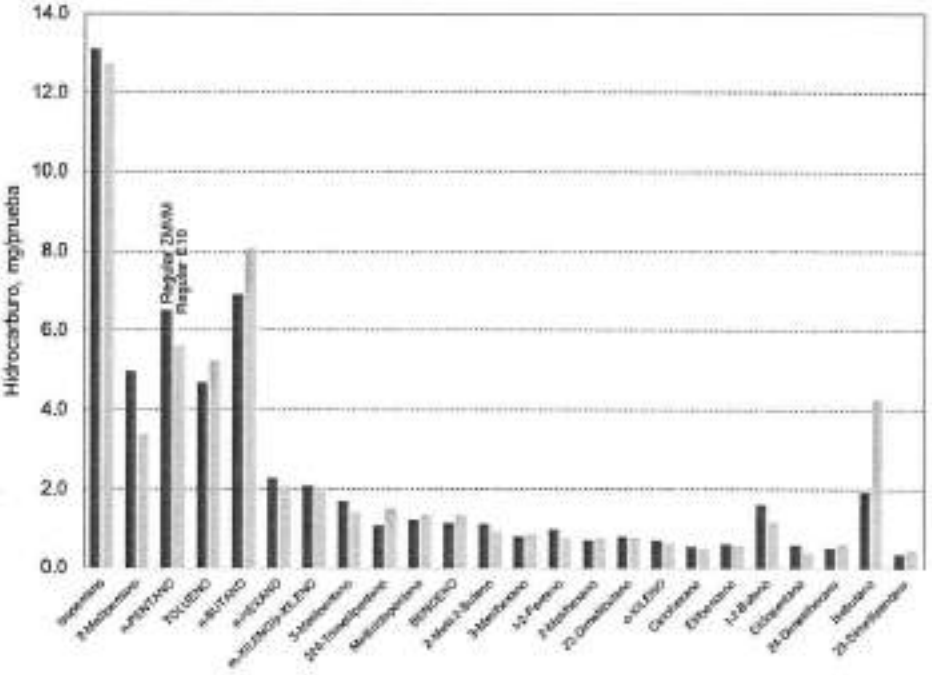
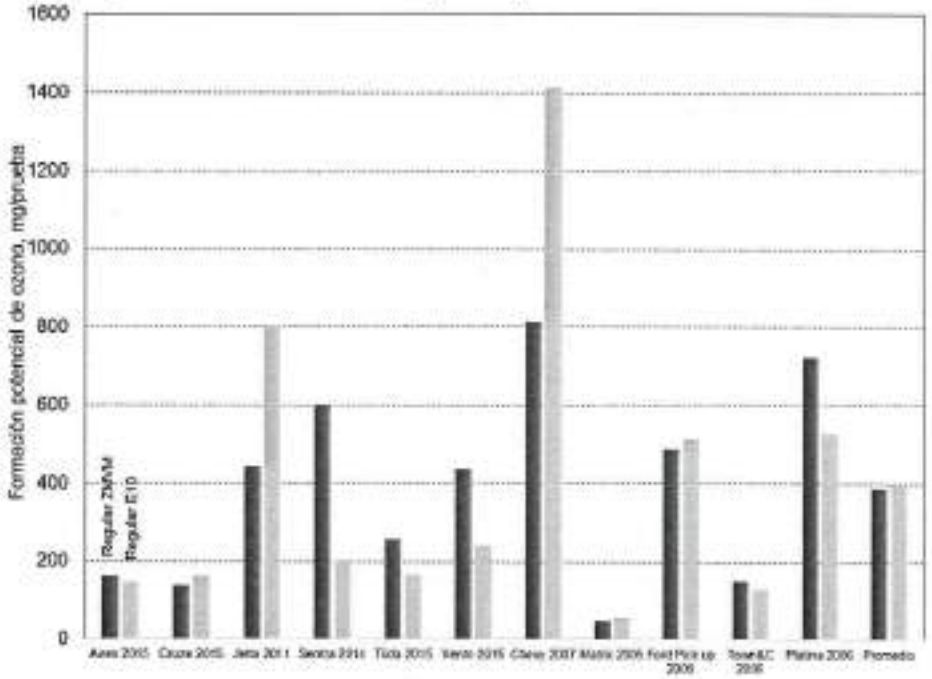


Figura 26. Formación potencial de ozono de los compuestos orgánicos volátiles emitidos por evaporación en cada vehículo.



Los datos de las emisiones de tóxicos y la estimación del potencial de formación de ozono para las emisiones vehiculares de escape fueron analizados para determinar si existen diferencias significativas entre los vehículos al utilizar la gasolina Regular ZMVM y la gasolina Regular E10. Los datos fueron transformados (Ln) para cumplir con la distribución normal que se requiere en la prueba *t* de muestras dependientes. Esta prueba estadística evalúa las diferencias de los promedios entre los grupos y es adecuada para muestras pequeñas, incluso con N < 10.

La estadística descriptiva de las variables analizadas se presenta en el Cuadro 8, en la que destaca que los estadísticos calculados para la emisión de carbonilos totales y acetaldehído son superiores para la gasolina E10; mientras que las emisiones de formaldehído mostraron diferencias sutiles, ya que los valores mínimo, percentil 25, promedio y mediana fueron mayores para los vehículos con E10, pero a partir del percentil 75 (P75) y el máximo fueron mayores en los autos con Regular ZMVM. Finalmente, el potencial de formación de ozono (medido con los valores de Carter) fue mayor para los autos que utilizaron Regular ZMVM en todos los casos exceptuando el percentil 25, aunque la diferencia es pequeña.

Cuadro 8. Estadística descriptiva de las emisiones vehiculares.

Contaminante	Gasolina	N	Promedio	Mediana	Mínimo	P25	P75	Máximo	Desv est.
Carbonilos totales	ZMVM	13	0.47	0.50	0.17	0.36	0.53	0.92	0.19
	E10	13	0.64	0.63	0.38	0.49	0.75	0.99	0.18
Formaldehído	ZMVM	13	0.11	0.10	0.02	0.04	0.15	0.33	0.08
	E10	13	0.12	0.12	0.06	0.07	0.14	0.21	0.05
Acetaldehído	ZMVM	13	0.08	0.07	0.02	0.03	0.12	0.15	0.05
	E10	13	0.20	0.14	0.05	0.09	0.21	0.62	0.16
Potencial formación O_3	ZMVM	13	218.39	171.52	80.00	120.24	295.54	647.00	152.61
	E10	13	183.01	154.06	63.65	122.28	235.42	463.31	103.51

Los resultados de la prueba *t* confirmaron las diferencias observadas entre las emisiones de los vehículos con gasolina ZMVM con respecto a las de los vehículos con E10. Se observó un mayor potencial de formación de ozono para los autos con gasolina Regular ZMVM. En el caso de los carbonilos totales y del acetaldehído se encontró una mayor emisión de los vehículos con Regular E10, también con alta probabilidad. No se encontraron diferencias significativas en las emisiones de formaldehído, con una probabilidad de 32%. (Cuadro 9)

Cuadro 9. Resultados de la prueba t para las emisiones de contaminantes y del potencial de formación de ozono

Contaminante	Gasolina	promedio	Desviación estándar	N	Diferencia entre promedios	desv std de las diferencias	t	p
Carbonilos totales	ZMVM	0.47	0.19					
	E10	0.64	0.18	12	-0.17*	0.16	-3.71	0.01
Formaldehído	ZMVM	0.11	0.08					
	E10	0.12	0.05	12	-0.01	0.05	-0.42	0.68
Acetaldehído	ZMVM	0.08	0.05					
	E10	0.20	0.16	12	-0.12*	0.13	-3.47	0.01
Potencial a la	ZMVM	218.39	152.61					
formación de ozono	E10	183.01	103.51	12	35.38*	56.14	2.27	0.04

**Diferencias significativas*

4.9 Impacto en el rendimiento de combustible.

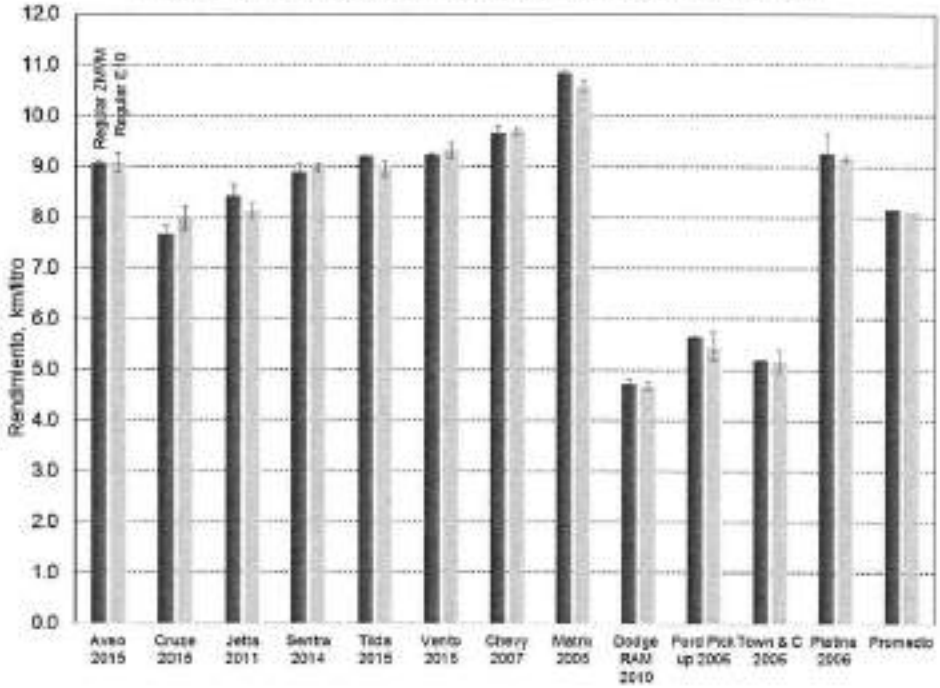
Se determinó el rendimiento de combustible en las pruebas de laboratorio FTP-75 mediante balance de carbono. El algoritmo de cálculo del sistema del laboratorio calcula el rendimiento mediante el balance del carbono que se incorpora con la gasolina y el que se emite en los gases de escape como hidrocarburos no quemados, CO y CO_2. Para estimar el carbono en el combustible se determina a cada gasolina el peso específico y la fracción de carbono, particularmente cuando se incorporan alcoholes, los cuales pueden modificar la densidad y el contenido de carbono, como en el caso del etanol.

Las diferencias en el rendimiento de combustible son menores a +/-3% en cualquiera de los vehículos y prácticamente no observan diferencias entre uno u otro combustible. Al realizar el análisis estadístico de los resultados, se infiere que no hay diferencia significativa en el rendimiento de combustible entre ambas gasolinas, conforme a lo que se describe en la prueba estadística del Cuadro 6.

Con base en los resultados se deduce que las diferencias en densidad, contenido energético y contenido de carbono que genera la incorporación de etanol a la gasolina no influyeron de manera significativa en el rendimiento de combustible, aun cuando el contenido de oxígeno equivalente alcanza aproximadamente 3.7% peso. Asimismo, el operador de los vehículos en las pruebas de laboratorio no percibió diferencias notorias en la manejabilidad con los dos combustibles durante la conducción de los vehículos en el dinamómetro.

La Figura 27 incluye los resultados de rendimiento de combustible en kilómetros por litro para ambas gasolinas evaluadas.

Figura 27. Comparación del rendimiento de combustible



4.10 Estimación de las emisiones con los modelos de emisiones.

Con el empleo del modelo *Complex* Fase II, el cual se utiliza en EUA para evaluar las propiedades de las *gasolinas reformuladas* que se consumen en zonas con problemas de ozono, disponible en la página de la USEPA, se estimó el cambio porcentual en las emisiones, al comparar los factores de emisión de gasolinas *Candidato* que tuvieran las propiedades de las gasolinas Regular ZMVM y Regular E10, de acuerdo con el Cuadro 10.

Cuadro 10. Propiedades de las gasolinas, usadas en el *Complex*

ESPECIFICATION	Regular ZMVM	Regular E10
OXYGEN, WT%	2.0	3.7
SULFUR, PPM	10.2	3.4
RVP, PSI	7.9	8.1
E200, VOL%	52.0	46.0
E300, VOL%	87.0	87.0
AROMATICS, VOL%	22.9	18.6
OLEFINS, VOL%	7.0	3.3
BENZENE, VOL%	0.69	0.55

Si los vehículos con la tecnología considerada en el modelo *Complex* utilizaran la gasolina Regular E10 en lugar de la gasolina Regular ZMVM, se estima que las emisiones de compuestos orgánicos volátiles aumentarían tanto en el escape como en la evaporación en promedio 3.3%. Los óxidos de nitrógeno disminuirían 2.9%, en tanto que la masa de los 5 contaminantes tóxicos considerados se incrementaría en 0.8%. De acuerdo con el Complex, las emisiones de benceno serían menores para una gasolina de las características de la Regular E10 probada, pero las emisiones de acetaldehído aumentarían 177%, de acuerdo con los resultados del Cuadro 11.

Cuadro 11. Estimación de factores de emisión con el *Complex*

POLLUTANT, MG/MILE	Regular ZMVM	Regular E10	Cambio, %
VOC EXHAUST	755.99	769.68	1.8
VOC EVAPORATIVE	425.69	450.76	5.9
TOTAL VOC	1181.68	1220.44	3.3
NOx	1147.75	1114.14	-2.9
TOXICS			
EXHAUST			
BENZENE	29.30	24.07	-17.9
ACETALDEHYDE	3.75	10.38	176.7
FORMALDEHYDE	11.33	11.41	0.7
BUTADIENE	7.24	6.38	-11.9
POLYCYCLICS	2.54	2.58	1.8
SUBTOTAL	54.17	54.81	1.2
BENZENE EVAP.	2.13	1.93	-9.4
TOTAL TOXICS	56.29	56.74	0.8

Por otra parte, se evaluó también el comportamiento que se esperaría al evaluar la gasolina Regular E10 respecto de la gasolina Regular ZMVM, aplicando el modelo *PREDGASOL*© desarrollado en el IMP, para un parque vehicular donde predominan los vehículos del estrato tecnológico del año-modelo 2004 al 2009. Las propiedades utilizas son prácticamente las mismas, con excepción de la temperatura del 90% de destilación, (Cuadro 12).

Cuadro 12. Propiedades de las gasolinas, usadas en el *PREDGASOL*©

Propiedad	Regular ZMVM	Regular E10
Oxígeno, % peso	2.0	3.7
Azufre, ppm	10.2	3.4
PVR, lb/plg2	7.9	8.1
T90, C	87.0	87.0
Aromáticos, % vol	22.9	18.6
Olefinas, % vol	7.0	3.3
Benceno, % vol	0.69	0.55

En el caso del modelo *PREDGASOL*© se estima que al utilizar una gasolina con las propiedades de la gasolina Regular E10, las emisiones de CO serían menores en un 8%. La emisión de hidrocarburos totales disminuirían 2.4% y los óxidos de nitrógeno tendrían un incremento de 0.5%. Respecto de los compuestos tóxicos que se emiten por el escape, al igual que con el modelo Complex, se estima que las emisiones de acetaldehído aumentarían en 127%, aunque de forma similar se estima que el 1,3 butadieno y el benceno disminuirían alrededor de 11% cada uno, (Cuadro 13).

Cuadro 13. Estimación de factores de emisión con el *PREDGASOL*©

Contaminante, mg/km	Regular ZMVM	Regular E10	Cambio, %
CO	5830	5340	-8.4
HC Escape	510.00	480.00	-5.9
HC Evaporativas	310.00	320.00	3.2
HC TOTAL	820.00	800.00	-2.4
NOx	200.00	201.00	0.5
Tóxicos escape			
Benceno	13.06	11.58	-11.3
Acetaldehído	1.69	3.83	126.6
Formaldehído	5.20	4.37	-16.0
1,3 Butadieno	0.74	0.66	-10.8
Tóxicos totales	20.68	20.44	-1.2

Si analizamos los cambios que se esperarían con ambos modelos de estimación de emisiones, es evidente que en ambos casos se prevén diferencias discretas en las emisiones reguladas y que en cierta forma corresponden con lo observado experimentalmente en este estudio. En el caso de la estimación de emisiones de los compuestos tóxicos, ambos estiman una reducción de la emisión de benceno por el escape, como lo observado en promedio con los vehículos evaluados. Experimentalmente y mediante el uso de los modelos, se estima invariablemente que la presencia de etanol favorece la emisión de acetaldehído.

Respecto del cambio estimado en las emisiones evaporativas, ambos modelos estiman que podrían incrementarse en magnitudes similares, vinculado entre otros factores con la diferencia de 0.2 lb/plg^2 entre las gasolinas.

5. Conclusiones

Los esquemas tradicionales para formular las gasolinas han cambiado significativamente en el mundo. En la medida que sus especificaciones evolucionan para solventar los problemas locales de contaminación del aire y mayor eficiencia de los motores, las opciones para mantener una de las variables más importante, como es el número de octano, se reducen al interior de la refinería. Las soluciones para atender esta problemática se han encontrado claramente en los compuestos oxigenados de alto octano como el etanol y los éteres.

La influencia de las gasolinas mezcladas con oxigenados sobre el comportamiento de la combustión y las emisiones se ha investigado y documentado exhaustivamente, la cual apunta en general a una reducción de las emisiones de escape.

En México se ha tenido la sana costumbre de evaluar experimentalmente el impacto que puede generar cualquier modificación en las propiedades y composición de las gasolinas, particularmente para regiones sensibles como el Valle de México y Guadalajara. De lo cual se ha observado que el uso de éteres y alcoholes como componentes de las gasolinas, presentan indistintamente ventajas y desventajas técnicas, así como efectos positivos y negativos en ciertas emisiones de los automóviles.

El protocolo experimental propuesto y el tipo de resultados esperados en este estudio se enfocaron a generar información complementaria a la ya obtenida sobre el uso de etanol en las gasolinas. Los resultados alcanzados evidencian lo observado previamente y se infiere que las gasolinas con 10% de etanol generarían en los automotores emisiones equivalentes a aquellas gasolinas formuladas con un volumen similar de MTBE, así como con propiedades, composición y volatilidad en magnitudes cercanas.

Las diferencias que pudieran esperarse en las emisiones vehiculares por el uso de gasolinas con las características probadas subyacen ante los beneficios que aportan las tecnologías avanzadas de control de emisiones que operan de manera satisfactoria en un estrato de vehículos, así como en aquellos automotores cuyo funcionamiento inestable y deficiente genera emisiones elevadas. El combustible por sí solo no aminora ni corrige los efectos negativos que causa un motor operando de forma ineficiente.

Los resultados de la experimentación desarrollada en este estudio probaron que un mayor nivel de oxigenación no necesariamente conlleva una mejor combustión y menores

emisiones, particularmente en vehículos provistos de tecnología de bajas emisiones y aquellos cuyos sistemas de combustión y control de emisiones han tenido algún deterioro.

En gran parte de las estrategias ambientales y medidas de control se ha hecho hincapié sobre la necesidad de reducir las emisiones de hidrocarburos provenientes de la combustión y evaporación para reducir las concentraciones de ozono, siendo este un argumento recurrente para evitar el uso de gasolinas con etanol. Con base en los resultados se infiere que las gasolinas formuladas con magnitudes similares en la presión de vapor, independientemente del oxigenado utilizado, minimizan la incertidumbre y el riesgo de generar mayor evaporación de hidrocarburos, recomienda además que es urgente y preciso que la norma que regula las emisiones evaporativas de los vehículos evolucione hacia estándares más avanzados.

6. Referencias

Stikkers, 2002. Octane and the Environment. David E. Stikkers. The Science of the Total Environment 299 (2002), 37 -56. Elsevier.

RFA, 2009. Changes in Gasoline IV –Year 2009 Supplemental Update. The Auto Technician´s Quality Gasoline Guide. Renewable Fuels Association.

Moriarty, 2016. High Octane Fuel. Terminal Backgrounder. Kristi Moriarty. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NRL/TP-5400-65760. February, 2016.

McCormick, 2015. Overview: Octane number, efficient engines, ethanol and infrastructure. Robert L. McCormick. Webinar Briefing, June 18, 2015. National Renewable Energy Laboratory.

IEA, 2011. Technology Roadmap. Biofuels for transport. OECD, International Energy Agency, 2011.

IEA, 2017. Ethanol as low concentration component "E10". International Energy Agency-Advanced Motor Fuels Program.
http://www.ieaamf.org/content/fuel_information/fuel_info_home/ethanol/e10

RFA, 2016. Fueling a High Octane Future. 2016 Ethanol Industry Outlook. Renewable Fuels Association, 2016.

WWFC, 2013. Worldwide Fuel Charter. Fifth Edition. ACEA, Alliance, EMA, JAMA. September, 2013.

Garfias/Díaz, 2003. Gasolinas Oxigenadas. La experiencia mexicana. Francisco Garfias y Ayala, Luis Díaz Gutiérrez. ISBN 968-16-6838-3. Fondo de Cultura Económica.

Bastian-Pinto et al., 2010. Valuing the switching flexibility of the ethanol-gas flex fuel car. Bastian-Pinto C, Brandao L, de Lemos Alves, M Annals of Operations Research, 176; 333–348.

Cordeiro et al., 2012. Hydrous ethanol-gasoline blends—combustion and emission investigations on a flex-fuel engine. Cordeiro de Melo TC, Machado GB, Belchior CRP Fuel, 97; 796–804.

Delgado, 2007. Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. Delgado RCOB, Araujo AS, Fernandes VJ Fuel Processing Technology. 88; 365–368.

Doğan et al., 2017. The effect of ethanol-gasoline blends on performance and exhaust emissions of a spark ignition engine through exergy analysis. Doğan B, Erol, D, Kodanli, E. Applied Thermal Engineering, 120; 433-443.

Eyidogan et al., 2010. Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine. Eyidogan M, Ozsezen AN, Canakci M, Turkcan A. Fuel, 89; 2713–2720.

He et al., 2003. A study on emission characteristics of an EFI engine with ethanol blended gasoline fuels. He BQ, Wang JX, Hao JM, Yan XG, Xiao JH Atmospheric Environment.37; 949–957.

Irimescu, 2011. Fuel conversion efficiency of a port injection engine fueled with gasoline-isobutanol blends. Energy, 36; 3030–3035.

Karavalakis et al., 2012. Impacts of ethanol fuel level on emissions of regulated and unregulated pollutants from a fleet of gasoline light-duty vehicles. Karavalakis G, Durbin TD, Shrivastava M, Zheng Z, Villela M, Jung H. Fuel, 93; 549–558

Koç *et al.*, 2009. The effects of ethanol–unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions in a spark-ignition engine. Koç M, Sekmen Y, Topgül T, Yücesu HS Renewable Energy, 34; 2101-2106.

Paul, JK.,1979 .Ethyl alcohol production and use as a motor fuel. Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA.

Schifter et al., 2011a. Assessment of Mexico's program to use ethanol as transportation fuel. Impact of 6% ethanol blended fuel on emissions of light duty gasoline vehicles. Schifter, I., Díaz, L., Rodríguez, R., Salazar, L Environmental Monitoring and Assessment, 173; 343-60.

Schifter et al., 2011b. Combustion and emissions behavior for ethanol-gasoline blends in a single cylinder engine. Schifter I, Diaz L, Rodriguez R, Gómez JP, Gonzalez U Fuel, 90; 3586–3592.

Suarez-Bertoa et al., 2015. Impact of ethanol containing gasoline blends on emissions from a flex-fuel vehicle tested over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC). Suarez-Bertoa R, Zardini AA, Keuken H, Astorga C Fuel, 143; 173–182.

Tavares et al., 2011. Evaluation of pollutant gases emitted by ethanol and gasoline powered vehicles. Tavares JR, Sthel SM, Campos S. Procedia Environmental Sciences, 4; 51–60.

Topgul et al., 2006. The effects of ethanol-unleaded gasoline blends and ignition timing on engine performance and exhaust emissions. Topgul T, Yücesu HS, Cinar C, Koca A. Renewable Energy, 31; 2534–2542.

IMP, 2009. Evaluación del uso de etanol en las gasolinas. Informe Final PSMAS-IF-21564-01. Proyecto F.21564. Instituto Mexicano del Petróleo. Marzo, 2009. Elaborado para Pemex-Refinación.

Schifter et al. 2011. Oxygenated transportation fuels. Evaluation of properties and emission performance in light-duty vehicles in Mexico., I. Schifter, L. Díaz, R. Rodríguez, L. Salazar. Fuel 90 (2011) 779-788.

CRC, 2014. Exhaust Emissions of Average Fuel Composition. CRC Project E-98, Final Report, June, 2014. SwRI Project No. 03-17592.

DOF, 2016. NOM-016-CRE-2016. Especificaciones de la calidad de los petrolíferos. Diario Oficial de la Federación, 29 de agosto de 2016, México, D.F. México. 33-70

DOF, 2017. Acuerdo de la Comisión Reguladora de Energía que modifica la Norma Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, Especificaciones de calidad de los petrolíferos, con fundamento en el artículo 51 de la Ley Federal de Metrología y Normalización, 26 de junio de 2017. México. 82-95

Burns, 1991. Description of Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program. V. R. Burns, Koehl, W.J., A. M. Hochhauser, R. M. Reuter, J. D. Benson, , W. M. Kreucher., SAE Paper 912320, 1991.

CRC, 2008. Review of Prior Studies of Fuel Effects on Vehicle Emissions. Albert M. Hochhauser. CRC Report No. E-84. Final Report. August, 2008.

Graham, 2005. Chemical characterization of emissions from advanced technology light-duty vehicles. Lisa Graham, Elsevier, Atmospheric Environment 39 (2005) 2385-2398.

Shiohara et al., 2005. The commuters' exposure to volatile chemicals and carcinogenic risk in Mexico City. Naohide Shiohara, Adrián A. Fernández-Bremauntz, Salvador Blanco Jiménez, Yukio Yanagisawa. Atmospheric Environment 39 (2005) 3481–3489.

HEI, 2007. Mobile-Source Air Toxics: A Critical Review of the Literature on Exposure and Health Effects. HEI Special Report 16. Health Effects Institute, Boston, MA. November, 2007.

DOF, 2005. Norma Oficial Mexicana NOM-042-SEMARNAT-2003, Que establece los límites máximos permisibles de emisión de hidrocarburos totales o no metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas provenientes del escape de los vehículos automotores nuevos cuyo peso bruto vehicular no exceda los 3,857 kilogramos, que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural y diesel, así como de las emisiones de hidrocarburos evaporativos provenientes del sistema de combustible de dichos vehículos. DOF, 7 de septiembre de 2005

SEDEMA, 2014. Inventario de Emisiones de la CDMX 2014. Contaminantes criterio, tóxicos y de efecto invernadero. SEDEMA, Gobierno de la Ciudad de México.

SEDEMA, 2012. Inventario de Emisiones Contaminantes y de Efecto Invernadero 2012. SEDEMA, Gobierno de la Ciudad de México.

ASTM, 2016. Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel. ASTM D 4814-16

Haskew, 2004. Fuel Permeation from Automotive Systems. Harold M. Haskew, Thomas F. Liberty, Dennis Mc Clement. CRC Project No. E-65. Final Report, September 2004.

Schifter, 2014. The contribution of evaporative emissions from gasoline vehicles to the volatile organic compound inventory in Mexico City. I. Schifter, L. Diaz, R. Rodriguez, C. Gonzalez-Macias. Environmental Monitoring Assessment (2014) 186:3969-3983.

Owen, 1995. Automotive Fuels Reference Book. Owen, K., Coley, T. Chapter 11 Oxygenated Blend Components for Gasoline. Second Edition 1995. Society of Automotive Engineers, Inc.

Haskew, 2008. Vehicle Evaporative Emission Mechanisms: A Pilot Study. Harold M. Haskew, Thomas F. Liberty, CRC Project E-77, June 24, 2008

Schauer, 2002. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. James J. Schauer, Michael J. Kleeman, Glen R. Cass and Bernd T. T. Simoneit. Environmental Science & Technology. Volume 36 No. 6, 2002. 1169-1180.

RTI, 2003. Environmental Technology Verification Protocol. RTI International in collaboration con US Environmental Protection Agency. September, 2003.

Mayotte, 1994. Reformulated Gasoline Effects on Exhaust Emissions: Phase I: Initial Investigation of Oxygenate, Volatility, Distillation and Sulfur Effects. Stephen C. Mayotte,

Christian E. Lindhjem, Venkastesh Rao, Michael S. Sklar. USEPA. SAE Technical Paper Series 941973. October 17-20, 1994.

MECA, 2010. Evaporative Emission Control Technologies for Gasoline Powered Vehicles. Manufacturers of Emission Controls Association. December, 2010.

Tschantz, 2017. Tier 2 Enhanced Evaporative and Refueling Controls for Mexico. Dr. Michael Tschantz, Ingevity. Taller de capacitación sobre regulaciones de emisiones de vehículos ligeros nuevos. SEMARNAT. Octubre 17, 2017