



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 944**

51 Int. Cl.:
G01N 15/06 (2006.01)
G01N 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793682 .3**
96 Fecha de presentación : **20.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1938082**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Procedimiento para el análisis de polvo fino.**

30 Prioridad: **19.10.2005 DE 10 2005 050 069**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.10.2011

73 Titular/es: **Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich, DE**

72 Inventor/es: **Buers, Hermann-Josef;
Klemp, Dieter;
Müller, Klaus-Peter y
Rohrer, Franz**

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

ES 2 366 944 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere a un procedimiento para el análisis de polvo fino.

5 Polvo fino es la denominación conjunta de las partículas de polvo muy pequeñas. Las minúsculas partículas del polvo fino tienen un tamaño inferior a diez micrómetros. El polvo fino es una mezcla muy compleja de varios miles de compuestos químicos. Entre estos se cuentan, por ejemplo, metales, sales, compuestos de azufre, compuestos carbonados. La composición del polvo fino puede variar extremadamente en función del tiempo y del lugar. El polvo fino cambia con el tiempo. Una partícula no permanece igual cuando sale del tubo de escape de un vehículo diésel, por ejemplo, sino que está sometida a un proceso dinámico. Puede reaccionar con otras sustancias, por ejemplo con el ozono del aire, y envejecer. El polvo fino procede de fuentes totalmente diferentes, en parte de origen natural y en parte generadas por el hombre.

10 Dado que las partículas de polvo del polvo fino son tan pequeñas, estas partículas ultrafinas del polvo fino pueden traspasar la barrera entre los pulmones y la circulación sanguínea. A través de la sangre se transportan a todos los órganos, por ejemplo al corazón, donde pueden causar arritmias. También existe polvo fino en el hogar, resultante del humo del tabaco, la aspiradora, el tóner de las fotocopiadoras e impresoras.

15 Del estado de la técnica se conocen procedimientos para el análisis del polvo fino, en los que los compuestos orgánicos contenidos en una muestra de polvo fino se transfieren a la fase gaseosa por extracción (Schauer y col. en Atmospheric Environment, vol. 30 (1996), págs. 387-3855) o desorción térmica (Jeon y col. en J. Air & Waste Management Association, vol. 51 (2001), págs. 766-784), se separan por cromatografía de gases y después se identifican por espectroscopía de masas. Por medio de procedimientos multivariante se compara la composición así obtenida con la composición del polvo fino procedente de distintas fuentes para cuantificar la contribución de dichas fuentes al polvo fino de la muestra.

Es objeto de la invención el mayor desarrollo de las posibilidades de análisis del polvo fino.

25 El polvo fino procedente de los procesos de combustión puede contener trazas de material orgánico, bien directamente del combustible o de los productos de la combustión. Según el procedimiento, este material orgánico se utiliza para la identificación y/o la cuantificación de la fuente de polvo fino.

El hollín de distintos vehículos automóviles que funcionan con diésel se calienta a 200°C en un horno en aire o en oxígeno puro durante unos minutos.

30 El oxígeno hace reaccionar parte del material orgánico que se encuentra en el hollín de diésel de manera reproducible para dar una serie de aldehídos simples (butanal hasta decanal) y furanos (furano, 2-metilfurano hasta 2-butilfurano), que pasan a la fase gaseosa. A continuación, la fase gaseosa se analiza con un cromatógrafo de gases (GC) especialmente adaptado con un detector de ionización de llama (FID) o un detector de espectrografía de masas (MSD). Los aldehídos y furanos del hollín de diésel de vehículos automóviles producen un patrón reproducible que se muestra en la figura 1. Este patrón permite deducir la masa del hollín de diésel con la precisión suficiente. Las señales 1 a 4 sirven para la identificación y cuantificación del hollín de diésel.

35 Para poder calcular una masa de hollín objetivo producida por vehículos diésel mediante el patrón así determinado, se realizan medidas de calibración. En la figura 2 se muestra la relación entre las masas de hollín y las intensidades de los patrones de 30 muestras de hollín de diésel de vehículos automóviles de distintos modelos. R es el coeficiente de correlación y su valor es 0,897. R^2 es el cuadrado del coeficiente de correlación. $R^2 = 0,804$ que significa que el 80,4% de la variabilidad de las dos magnitudes comparadas, masa de hollín e intensidad del patrón, se encuentra conjuntamente en las dos. Por medio de una curva de calibración semejante se calcula la masa de hollín a partir de un patrón determinado.

40 Para establecer ahora, a título de ejemplo, el grado en que los vehículos que funcionan con diésel contribuyen a la contaminación por polvo fino, se toma primeramente una muestra de polvo fino del aire exterior y se determina la masa total de polvo fino que contamina el aire. A continuación, se determina, según el procedimiento descrito, la masa de hollín que los vehículos automóviles que funcionan con diésel han aportado al polvo fino. De este modo se determina de manera absoluta y relativa la masa de polvo fino procedente de los vehículos automóviles que funcionan con diésel.

45 Otras fuentes de hollín como la calefacción de gasoil, el consumo de electrodos o el desgaste de neumáticos dan lugar a patrones cromatográficos de características totalmente diferentes y no afectan a esta comprobación. Por lo tanto, si se usan muestras de polvo fino de mediciones del aire exterior, el patrón del hollín de diésel puede identificarse inequívocamente en caso de una situación de contaminación, tal como se verificó mediante los patrones mostrados en la figura 3.

50 La figura 3 presenta dos muestras de polvo fino tomadas del aire exterior. Por un lado, en el diagrama de la izquierda se presenta el patrón "A" de una muestra de una zona boscosa del Centro de Investigación de Jülich. Por otro lado, en el diagrama a la derecha, se presenta el patrón "B" de una muestra de la calle Große Rurstraße. La Große

Rurstraße es una de las calles con mayor tráfico de Jülich. Por su naturaleza, la zona boscosa no se encuentra afectada de manera inmediata por el tráfico de vehículos automóviles. A cada diagrama se contraponen ahora un patrón "D" que es el promedio de los patrones de doce vehículos que funcionan con diésel. Obviamente, el patrón que corresponde al polvo fino de la zona boscosa contiene solo una pequeña parte de hollín de diésel. Según lo esperado, en el caso de la Große Rurstraße sucede algo distinto. La comparación del patrón "D" con el patrón "B" hace evidente la gran proporción de hollín de vehículos que funcionan con diésel que contribuye al polvo fino. La concentración de polvo fino en el bosque fue de $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La concentración de polvo fino en la Große Rurstraße fue de $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dado que las sustancias del patrón sólo se generan en el momento del análisis a partir de precursores de elevado peso molecular en el hollín de diésel, pudo demostrarse que las muestras de polvo fino produjeron un resultado invariable incluso después de una semana de almacenamiento. Probablemente puede suponerse una capacidad de almacenamiento de las muestras aún más prolongada. Mediante un cromatógrafo de gases (HP 6890) con un detector de ionización de llama (FID) y un equipo de concentración criogénica pueden detectarse y medirse hidrocarburos C_2 - C_{13} . Un equipo de concentración criogénica semejante se conoce de Klemp y col., Atmospheric Environment 36, suplemento 1, páginas 61-80, 2002. La figura 4 muestra un esquema de flujo del sistema de cromatografía usado.

Tanto en las inspecciones de vehículos como en las medidas del aire exterior, el polvo fino se recoge en un filtro adecuado de fibra de cuarzo. Este filtro de cuarzo se incorpora en un tubo que puede calentarse, por ejemplo de acero fino, y se encierra en aire o en oxígeno. Los hidrocarburos que han pasado a la fase gaseosa a partir de la muestra de polvo fino por calentamiento o por reacción con oxígeno a 200°C se concentran durante 10 min en una corriente de nitrógeno de $80 \text{ ml}/\text{min}$ en un bucle de recogida (Silco-steel®, 20 cm de largo, 2 mm de diámetro) refrigerado con nitrógeno líquido y relleno con perlas de vidrio ($0,25 \text{ mm}$ de diámetro). A continuación, el bucle de recogida se cierra hasta comenzar la carga de la muestra. Para ello, el bucle se calienta a 130°C y los hidrocarburos se inyectan en la columna capilar (DB-1, $120 \text{ m} \times 0,32 \text{ mm}$ de diámetro, $3 \mu\text{m}$ de espesor de película). Después de la inyección, la columna se hace funcionar primeramente durante 5 min de manera isoterma a -60°C y después se calienta hasta 180°C con una velocidad de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. A continuación, la columna se calienta durante 12 min a 220°C . Al final del análisis, el cromatógrafo de gases (GC) se enfría de nuevo a la temperatura inicial de -60°C y se inicia un nuevo análisis cromatográfico.

Para poder determinar y cuantificar ahora, por ejemplo, otras fuentes de polvo fino, ha de procederse de manera análoga. Por lo tanto, primero ha de determinarse un patrón característico y establecer una curva de calibración de la que se deduzca la relación entre la intensidad de un patrón y la masa. Después, con estos datos, a partir un patrón real puede deducirse si esta otra fuente de polvo fino contribuye a la contaminación por polvo fino y en qué proporción.

Las figuras 5 y 6 muestran a la derecha los patrones para el polvo fino procedente de una calefacción de gasoil, así como el polvo fino procedente del desgaste de neumáticos. A la izquierda se representa como comparación el patrón característico D de vehículos automóviles que funcionan con diésel. La comparación hace evidente que las distintas fuentes conducen a patrones claramente diferentes. Por lo tanto, las diversas fuentes de polvo fino pueden determinarse, tanto cualitativa como cuantitativamente, mediante patrones característicos.

Una forma de realización del procedimiento según la invención para la determinación del patrón de diésel en el polvo fino es adecuada para cuantificar la masa orgánica emitida por vehículos diésel con filtro de partículas. Los filtros de partículas que se utilizan en la actualidad en los vehículos diésel retienen las partículas de hollín en un material filtrante de cerámica en una primera etapa, en la denominada fase de recogida. En una segunda etapa, la fase de purificación, la temperatura del material filtrante se eleva a aproximadamente 500 - 600°C , según se requiera, mediante la inyección de combustible adicional y las partículas de hollín recogidas se queman. En la fase de recogida, el material soporte del filtro de partículas se encuentra a la temperatura normal de los gases de escape de 200 - 300°C . Esta temperatura no es suficiente para quemar el carbono elemental de las partículas de hollín. Sin embargo, esta temperatura es suficiente para hacer pasar la fase orgánica adherida a las partículas de hollín a la fase gaseosa. De este modo, las adherencias de hidrocarburos del hollín de diésel se hacen pasar a través del filtro de partículas con la corriente caliente de gases de escape. Este material orgánico emitido por los vehículos diésel con filtro de partículas contiene probablemente también las sustancias carcinógenas (en particular compuestos aromáticos policíclicos) que previamente estaban firmemente adheridas al hollín de diésel. Por supuesto, hay que considerar posibles efectos para la salud a consecuencia de la emisión de estas sustancias.

El material orgánico emitido por vehículos diésel con filtro de partículas puede recogerse en el tubo de escape mediante el empleo de un filtro de cuarzo y someterse al análisis de su patrón como se ha descrito en este procedimiento para automóviles diésel normales. Esto puede realizarse de manera especialmente eficiente en el caso de que, al enfriarse la corriente de gases de escape a lo largo del tubo de escape después del filtro de partículas, se formen nuevas partículas a partir de los hidrocarburos gaseosos emitidos. Por lo tanto, esta nueva formación de partículas y, con ello, la eficiencia de la recogida en el filtro de cuarzo dependen en gran medida de las condiciones exactas de la toma de la muestra. En caso de una toma de la muestra adecuada con la ayuda de un volumen de muestra adicional antepuesto que favorece la condensación de las nuevas partículas, la masa de las partículas recogidas en las condiciones de examen resultantes está entre el 10 y el 40% de la masa de las partículas emitidas por los vehículos diésel sin filtro de partículas. Las partículas recogidas en el filtro de cuarzo situado detrás de un vehículo

que funciona con diésel con filtro de partículas (o la fase gaseosa allí desprendida) se diferencian considerablemente en un aspecto de las partículas de un automóvil diésel normal: las partículas no son de color negro, sino incoloras, porque que ya no contienen nada de carbono elemental. Por lo tanto, los inventores denominan a estas partículas hollín blanco. Por ello, no se aprecian ópticamente sobre el filtro de cuarzo blanco, aunque su masa haya aumentado.

- 5 Mediante el procedimiento de análisis descrito anteriormente, en la corriente de gases de escape de los vehículos diésel con filtro de partículas se encontró una sucesión de sustancias en el patrón similar a la de los vehículos diesel sin filtro de partículas cuando una parte de la corriente de los gases de escape se aspiró a través de un filtro de cuarzo. Esto se deduce de la figura 7, que muestra una comparación entre los patrones de un vehículo diésel con y sin filtro de partículas.
- 10 Dado que, según se ha descrito, la eficiencia de la recogida de la fase orgánica en un filtro de cuarzo depende en gran medida de las condiciones presentes (las altas temperaturas y/o una dilución duradera de los gases de escape de diésel reducen la capacidad de condensación de la fase orgánica), se desarrolló un procedimiento de recogida que permite la determinación de la fase orgánica en los gases de escape de vehículos diésel con filtro de partículas en condiciones favorables; los gases de escape se dirigen a un recipiente metálico por medio de un tubo resistente al calor de gran diámetro fijado al final del tubo de escape. El volumen y la conductividad térmica del recipiente metálico
- 15 (volumen: 300 l, material: aluminio) se eligen de manera que, incluso en condiciones de revoluciones máximas, se garantice una condensación considerable de la fase orgánica. La recogida de la fase orgánica tiene lugar por medio de un cabezal de recogida PM10 en el interior del recipiente metálico. La figura 8 muestra la estructura del volumen antepuesto para la medida de las emisiones de materia orgánica en vehículos diésel con filtro de partículas.
- 20 Para un cierto número de vehículos diésel con filtro de partículas se encontró una relación similar entre la intensidad del patrón de diésel y la masa recogida en el filtro de cuarzo en las condiciones expuestas anteriormente. La figura 9 muestra una representación de la masa de hollín frente a la intensidad del patrón para vehículos diésel con y sin filtro de partículas (PF).
- 25 Debido a la extraordinaria sensibilidad del procedimiento de detección de patrones desarrollado, es posible una determinación muy sensible de la materia orgánica que no se aprecia ópticamente emitida por vehículos diésel con filtros de partículas. De este modo puede investigarse también, por ejemplo, si otros/nuevos conceptos de filtros de partículas presentan problemas similares en la retención de la fase orgánica del hollín de diésel, que es perjudicial para la salud. Por lo tanto, el procedimiento es adecuado para la comprobación y clasificación de la efectividad de filtros, especialmente de filtros de partículas para vehículos automóviles.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el análisis de polvo fino, en el que se usa el material orgánico que contiene el polvo fino para la identificación y/o cuantificación de la fuente de polvo fino, en que se determina al menos un patrón cromatográfico de una fuente de polvo fino y, por comparación del patrón cromatográfico de esta fuente de polvo fino con el patrón cromatográfico del polvo fino que se analiza, se identifica y/o cuantifica esta fuente de polvo fino, en que los patrones cromatográficos se obtienen por calentamiento del polvo fino con aire u oxígeno y posterior análisis de la fase gaseosa en un cromatógrafo de gases.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se analiza el polvo fino procedente de productos de combustión, en particular el hollín de un vehículo automóvil con motor diésel.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que la masa de polvo fino de una fuente de polvo fino se determina por medio de una curva de calibración.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el que se determina y/o clasifica la eficacia de un filtro, en particular de un filtro de partículas para vehículos automóviles.

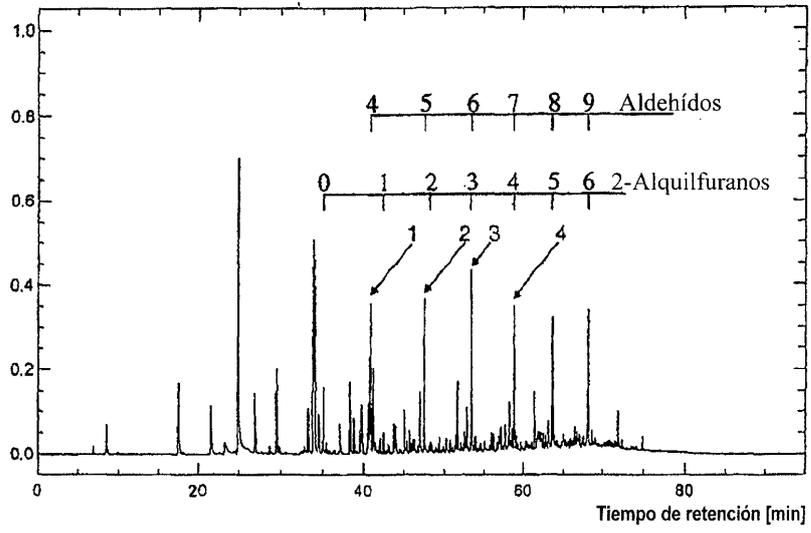


FIG. 1

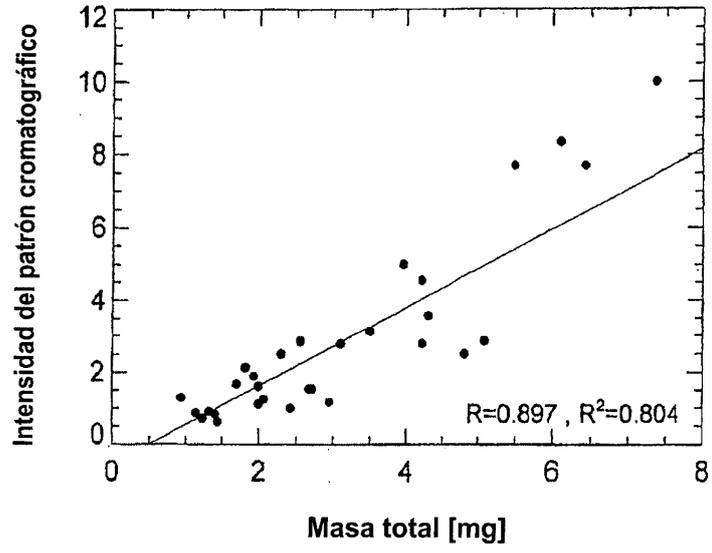


FIG. 2

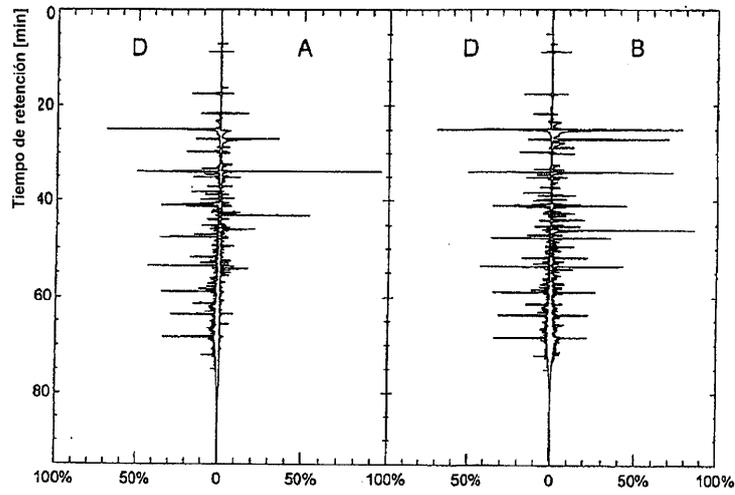


FIG. 3

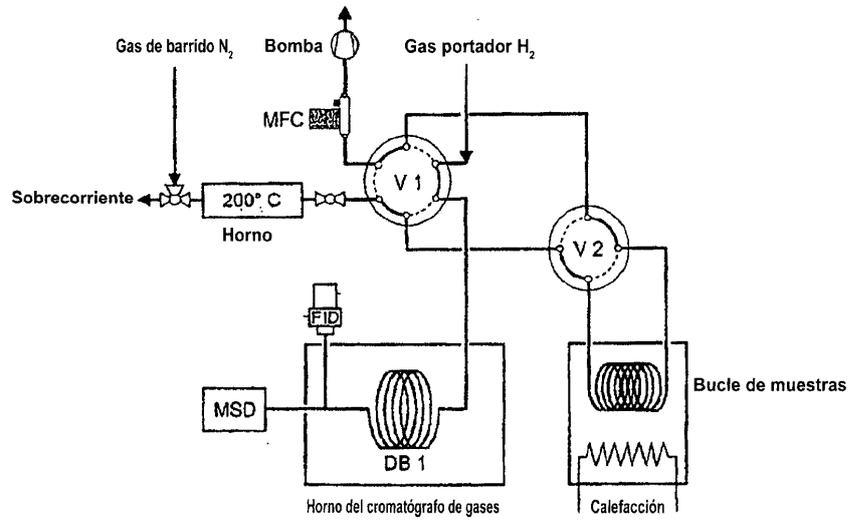


FIG. 4

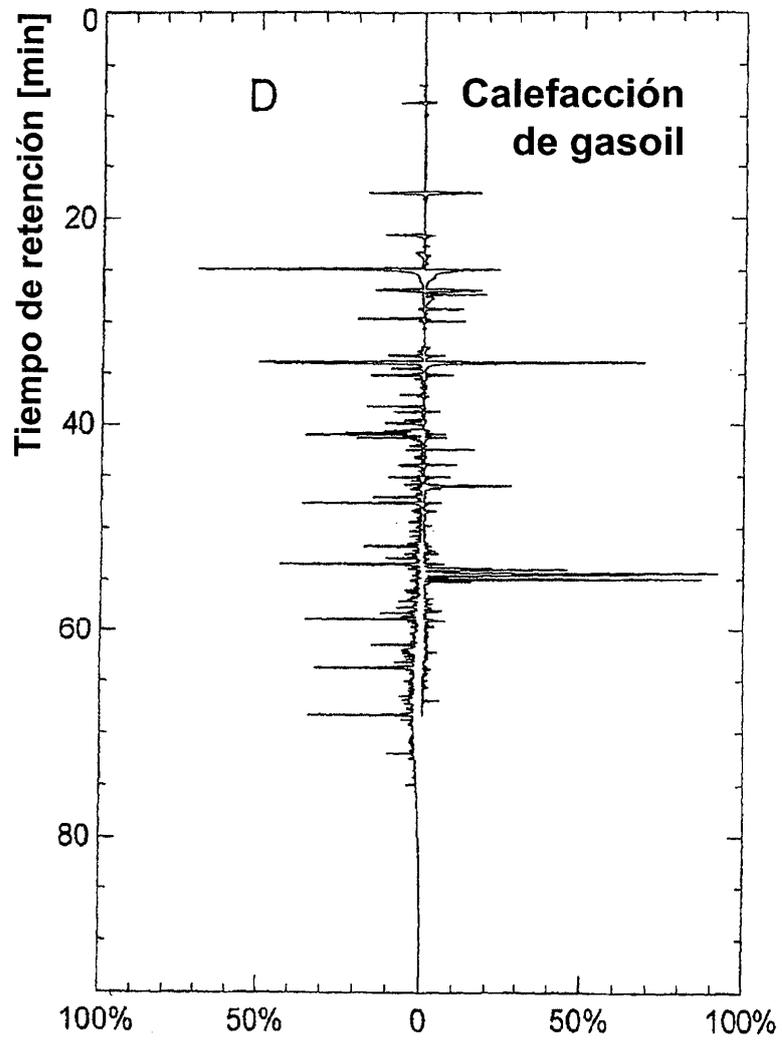


FIG. 5

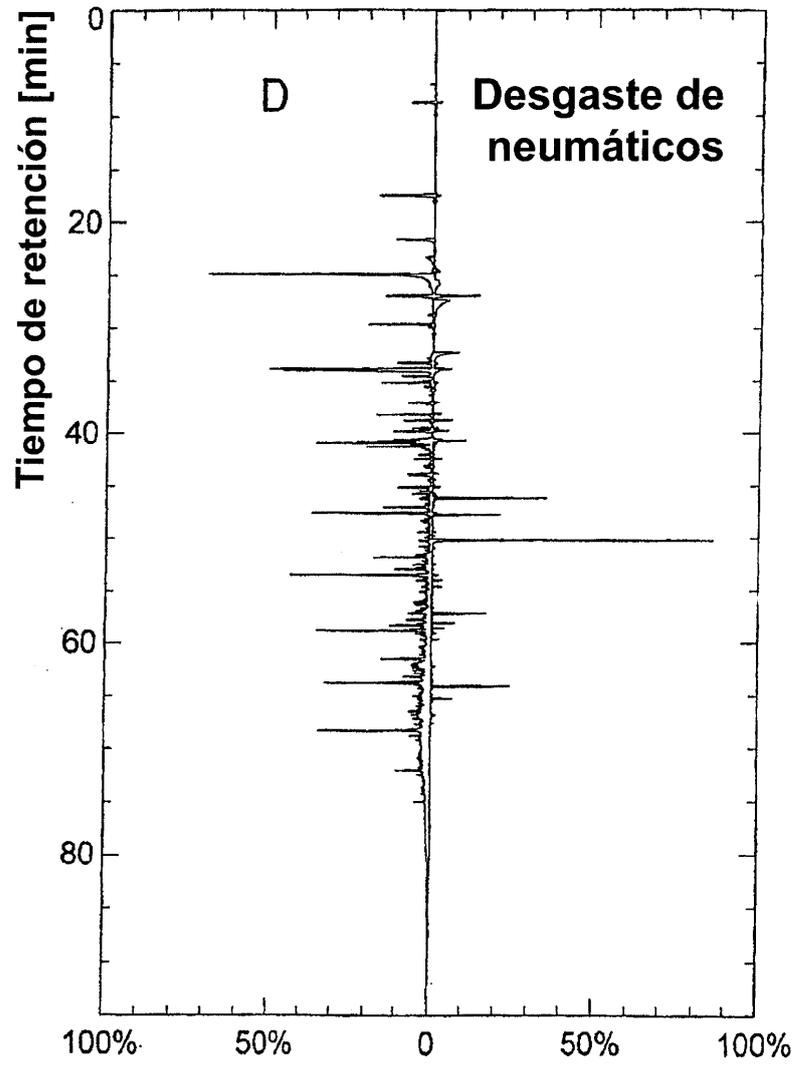


FIG. 6

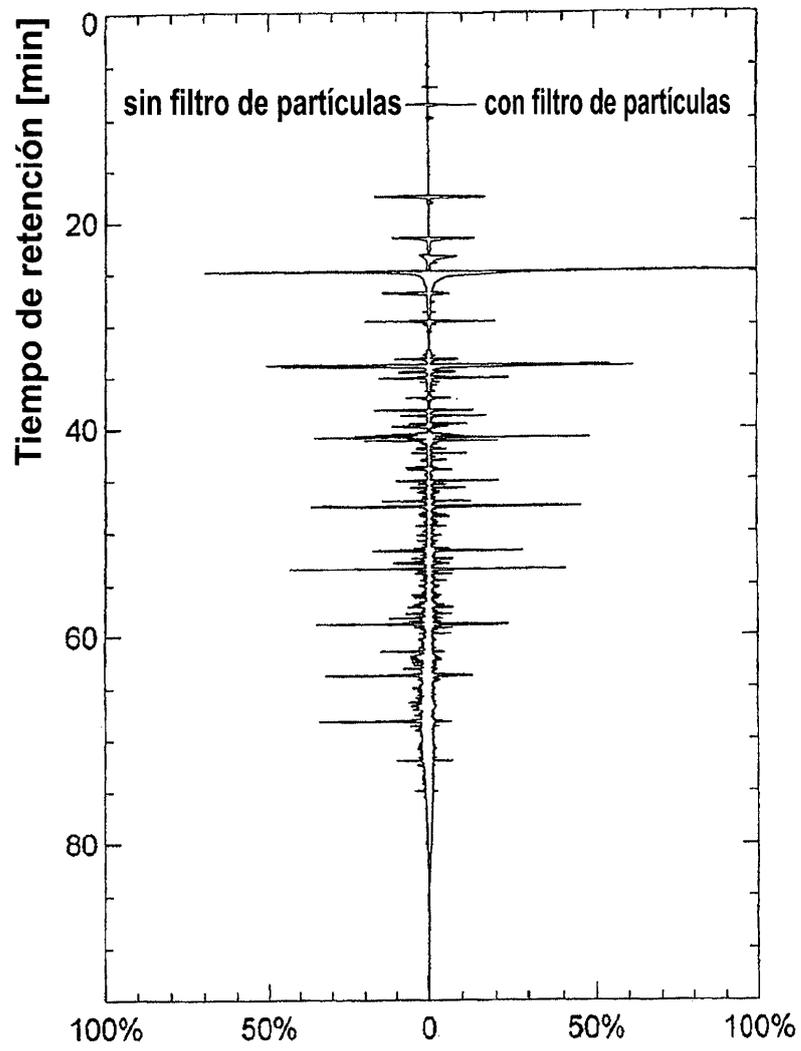


FIG. 7

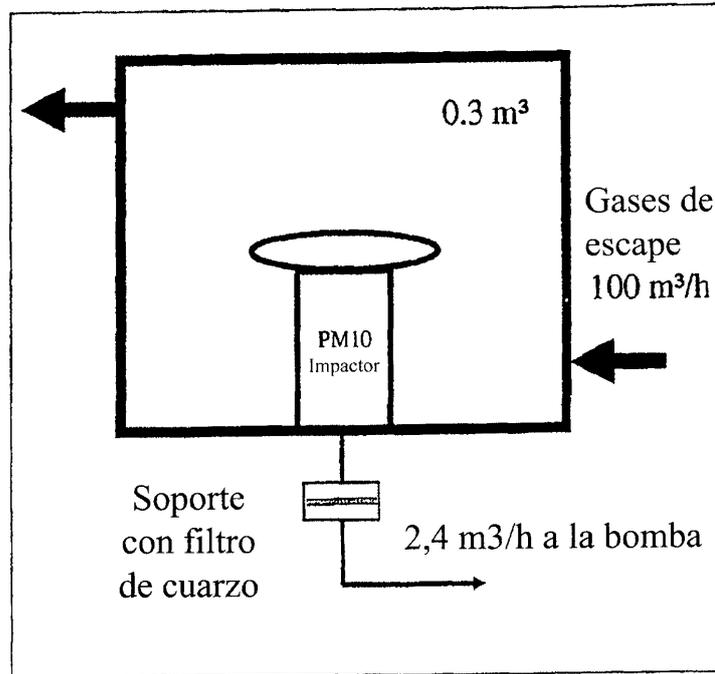


FIG. 8

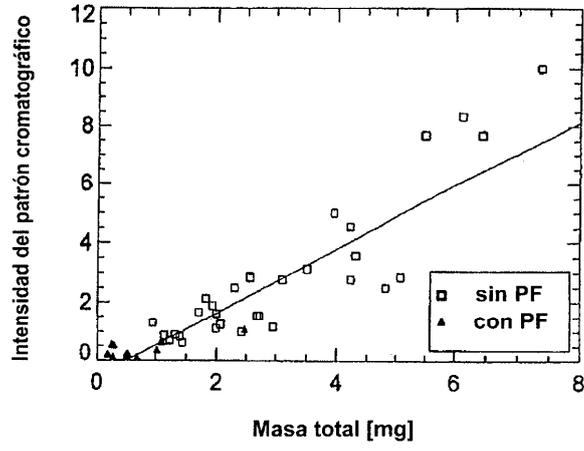


FIG. 9

