

# Evaluación preliminar de emisiones de plomo en automóviles

Sergio Díaz C. y Hernán Soto N.

**RESUMEN:** El presente trabajo reporta emisiones de plomo contenido en el material particulado emitido por el escape, de una muestra típica de automóviles a gasolina, mediante muestreo isocinético a volumen constante según normas de la Environmental Protection Agency de USA.

Los resultados obtenidos muestran una emisión promedio de  $7.4 \pm 0.68$  ( $\text{mg Pb} \cdot \text{km}^{-1}$ ) obtenido al aplicar un ciclo de conducción representativo de la Avenida Bernardo O'Higgins en el área de restricción vehicular, simulado en dinamómetro de rodillos y a través de dilución variable de gases de escape. Este valor sugiere que la información utilizada en la evaluación de los inventarios de emisiones en Santiago, sobredimensiona la contribución del material particulado proveniente de vehículos livianos a gasolina.

## INTRODUCCIÓN

De acuerdo a los informes reportados por el Servicio de Salud del Ambiente, uno de los problemas más importantes de contaminación del aire en Santiago es el elevado índice de material particulado en suspensión (M.P.S.), que sobrepasa la norma establecida de  $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$  promedio para 24 horas durante la mayor parte del año (1). La fracción más importante del total de partículas emitidas la constituyen las de tamaño comprendido entre  $0,1$  a  $15 \mu$  conocidas como partículas inhalables (2), las cuales principalmente en la fracción respirable  $\leq 2,5 \mu$  contienen compuestos derivados del plomo provenientes fundamentalmente de los escapes de vehículos a gasolina.

Se estima que del total de plomo que ingresa al cuerpo humano, un tercio penetra a través del tracto respiratorio absorbiéndose un 40% por el torrente sanguíneo, y dos tercios ingresan por vía digestiva ya sea en el agua o alimentos pero sólo un 10% de éste llega al sistema circulatorio (3).

Los niveles de plomo en la sangre para una población sana oscilan entre  $15$  y  $40 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ , pero sin embargo estos índices pueden ser superados ampliamente, especialmente en personas que permanecen largos períodos de tiempo en áreas cercanas a vías de alto tráfico vehicular o en sectores próximos a procesos industriales que emiten Pb al aire. Niveles más alto que  $40 \mu\text{g}/100 \text{ ml}$  en sangre, se

**SUMMARY:** This work reports the lead emissions contained in the particulate material emitted by the exhaust of a typical sample of a gasoline car engine, taken by isokinetic sampling at constant volume according to EPA standards.

The results obtained show an average emission of  $7.4 \pm 0.68$  ( $\text{mg Pb} \cdot \text{km}^{-1}$ ) obtained by applying a representative conduction cycle at Bernardo O'Higgins Avenue in the area of vehicular restriction, simulated on a roll dynamometer through a variable dilution of exhaust gases. This value suggests that the information utilized on the evaluation of the emission inventories in Santiago overevaluates the particulate material contribution coming from light vehicles driven on gasoline.

consideran tóxicos en el humano, con daños tales como anemia, nefropatías y alteraciones gastrointestinales (4).

Las normas de referencia para Pb en aire varían de un país a otro, sin embargo en USA se adoptó un standard máximo de  $1,5 \mu\text{gPb}/\text{m}^3$  (5). En Chile no existe norma al respecto, pero es necesario señalar que en la atmósfera de Santiago se han encontrado niveles que fluctúan entre  $0,2$  y  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de aire (6) y concentraciones tan altas como  $37 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  a distancias comprendidas entre  $5$  a  $10 \text{ m}$  de la calle Bernardo O'Higgins sector portería USACH (7), lo cual se asocia directamente con las emisiones vehiculares.

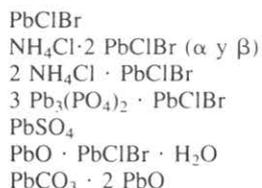
La gasolina comercial de 93 octano usada en Chile, contiene aproximadamente  $0,3 \text{ g} \cdot \text{Pb} \cdot \text{lt}^{-1}$ , variando hasta  $0,35 \text{ g} \cdot \text{Pb} \cdot \text{lt}^{-1}$  según su origen y época del año. Del total de plomo emitido por los vehículos, un 10% sale como vapores de alquilo de plomo, que son fotorreactivos y descomponen en la atmósfera y el 90% se emite como partículas; de éstos, aproximadamente el 88% en peso son partículas más pequeñas que  $0,35 \mu$  y el resto está comprendido entre  $0,35$  y  $10 \mu$ , lo que muestra la alta respirabilidad de estas emisiones (8).

## Emisiones Vehiculares

El proceso combustivo en el motor a gasolina produce temperaturas cercanas a los  $2.200^\circ\text{C}$  y presiones de  $1.000 \text{ psi}$ , que convierte a los tetraalquil plomo usados como antidetonantes en óxidos de plomo no volátiles los cuales tienden a acumularse en la cámara de combustión. Por este motivo se añaden cloruro y bromuro de etileno en una razón en masa Br/Pb de  $0,386$  para convertir los óxidos de plomo

Departamento de Química, Facultad de Ciencia, Universidad de Santiago de Chile.

en halogenuros volátiles que pueden ser fácilmente descargados por el escape. Esta mezcla, al ser enfiada en el medio ambiente, origina compuestos tales como:



De estos compuestos, los halogenuros de plomo son los más importantes (aproximadamente 80% del total) y los complejos de amonio son los segundos en importancia. La posterior transformación de estos compuestos en la atmósfera no ha sido establecida completamente, debido a la gran variabilidad de la razón Br/Pb en emisiones que permanecen en la atmósfera, debido a la pérdida de halógenos en forma volátil probablemente por vía fotoquímica (9); se ha sugerido que los haluros de plomo son finalmente convertidos principalmente en óxidos y carbonatos de plomo; análisis de muestras de escapes envejecidas revelan la siguiente composición: 30%  $\text{PbCO}_3$ ; 27%  $(\text{PbO})_2\text{PbCO}_3$ ; 20%  $\text{PbOx}$ ; 5%  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ ; 5%  $\text{PbCl}_2$ ; 4%  $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ ; 3%  $\text{PbSO}_4$  y 6%  $\text{PbClBr}$ . (10).

El análisis de la composición y transformación de los compuestos de plomo eliminados por los escapes es esencial para una mejor comprensión de su impacto ambiental, puesto que los haluros son más solubles que los óxidos y sulfatos, afectando en forma diferente la mucosa respiratoria y el tracto digestivo.

La composición del material particulado emitido por vehículos a gasolina, depende de una serie de parámetros tales como la composición del combustible, diseño de la máquina, estado mecánico, condiciones de operación del vehículo y sistema de escape (geometría, presión y temperatura). Las partículas son una mezcla compleja de sales de plomo, óxidos de hierro y otros metales, hollín, materiales carbonáceos y alquitranes (11). El contenido de plomo en el material particulado depende del contenido de tetraquil plomo, modo de operación, kilometraje recorrido y diseño de cámara de combustión y escape.

El modo de operación del vehículo da origen a una gran variabilidad en las velocidades de emisión. A bajas velocidades parte del plomo emitido es retenido en la cámara de combustión, aceite del motor y las superficies internas del sistema de escape. A velocidades altas, la cantidad de plomo emitido es mayor, siendo a veces superior al valor teórico máximo esperado de acuerdo al contenido de alquil plomo presente en el combustible, debido al reingreso de partículas adheridas al sistema de escape. Esto demuestra la incerteza que existe en la evaluación de emisiones, si no se adopta un ciclo de conducción representativo del área o región en estudio para el proceso de muestreo de emisiones.

### Evaluación de emisiones

Para la determinación de emisiones en masa de material particulado se requieren las siguientes etapas:

1. Simulación con vehículo de prueba de un ciclo de conducción representativo del área de estudio, en un dinamómetro de chasis con cilindros inerciales.

2. Dilución de gases de escape en un túnel de caudal constante.
3. Muestreo isocinético de partículas y análisis gravimétrico de los filtros.

### Objetivo

El presente trabajo describe una metodología de muestreo y análisis de material particulado emitido por vehículos a gasolina y la determinación del contenido de plomo presente en éste.

### Desarrollo experimental

Las experiencias se realizaron sobre seis automóviles en uso, sin acondicionamiento previo y con el motor a la temperatura normal de funcionamiento. Se dispuso cada vehículo sobre un dinamómetro de chasis con rodillos de inercia y freno hidráulico, modelo HPA, con capacidad hasta 2.000 kg-p, el que fue previamente calibrado para las condiciones de operación. El tubo de escape se acopló por medio de un ducto de 5 cm de diámetro con paredes lisas y 1.5 m de longitud, a un túnel de dilución variable de 20 cm de diámetro y 4.5 m de longitud, el cual está unido a una bomba de desplazamiento positivo que entrega un caudal de  $7.700 \text{ l min}^{-1}$  en el punto de muestreo. El aire de dilución es previamente filtrado y la mezcla de escape diluida es mantenida a una temperatura constante de  $35 \pm 5^\circ\text{C}$ , por medio de un intercambiador de calor que opera en contracorriente con circulación de agua (Figura 1).

El sistema de dilución fue calibrado con un elemento de flujo laminar y una placa de orificio variable para mantener una curva de rendimiento de la bomba (caudal como función de la diferencia de presión). Para esto se realizaron 10 medidas de diferencias de presión a la entrada de la bomba de succión, en el rango comprendido entre 2 y 5 pulgadas de  $\text{H}_2\text{O}$ , correspondiente a la variación normal de funcionamiento del túnel de dilución, lo cual entregó una curva de calibración  $1 \cdot \text{rev}^{-1}$  vs.  $(\Delta p)^{1/2}$ .

La eficiencia de mezclado en el sistema fue determinada usando  $\text{CO}_2$  como gas trazador agregado a concentración constante para ser detectado mediante un analizador infrarrojo no dispersivo modelo Peerless 675. Se comprobó que la variación de concentración en la sección de muestreo después de un monitoreo del gas mezclado con aire, fue menor de un 1% lo cual garantiza un óptimo mezclado.

Los vehículos de prueba dispuestos sobre el dinamómetro, fueron sometidos a un ciclo de conducción típico de un área altamente congestionada de la ciudad de Santiago, el cual fue previamente elaborado a través de un análisis de velocidades y tiempo de marcha, para un gran número de vehículos que circulaban por el área preestablecida (12).

El muestreo del material particulado fue realizado isocinéticamente a través de una sonda de acero inoxidable dispuesta en paralelo al caudal de mezcla, como se muestra en el detalle A de la figura 1 (13). El caudal de succión de las muestras se ajustó a  $9,5 \text{ lt} \cdot \text{min}^{-1}$  medido en relación al diámetro de la boquilla de 7 mm. Las partículas fueron recogidas sobre filtros de fibra de vidrio de 5 cm de diámetro, Gelman Tipo A con eficiencia garantizada de 98%, para la remoción de partículas mayores de  $0,05 \mu$ , con un tiempo de muestreo de 30 minutos por filtro y un total de cinco muestras por vehículo. Los filtros utilizados antes y

# TUNEL DE DILUCION DE GASES DE ESCAPE

PROYECTO DIEYT H. SOTO WILD

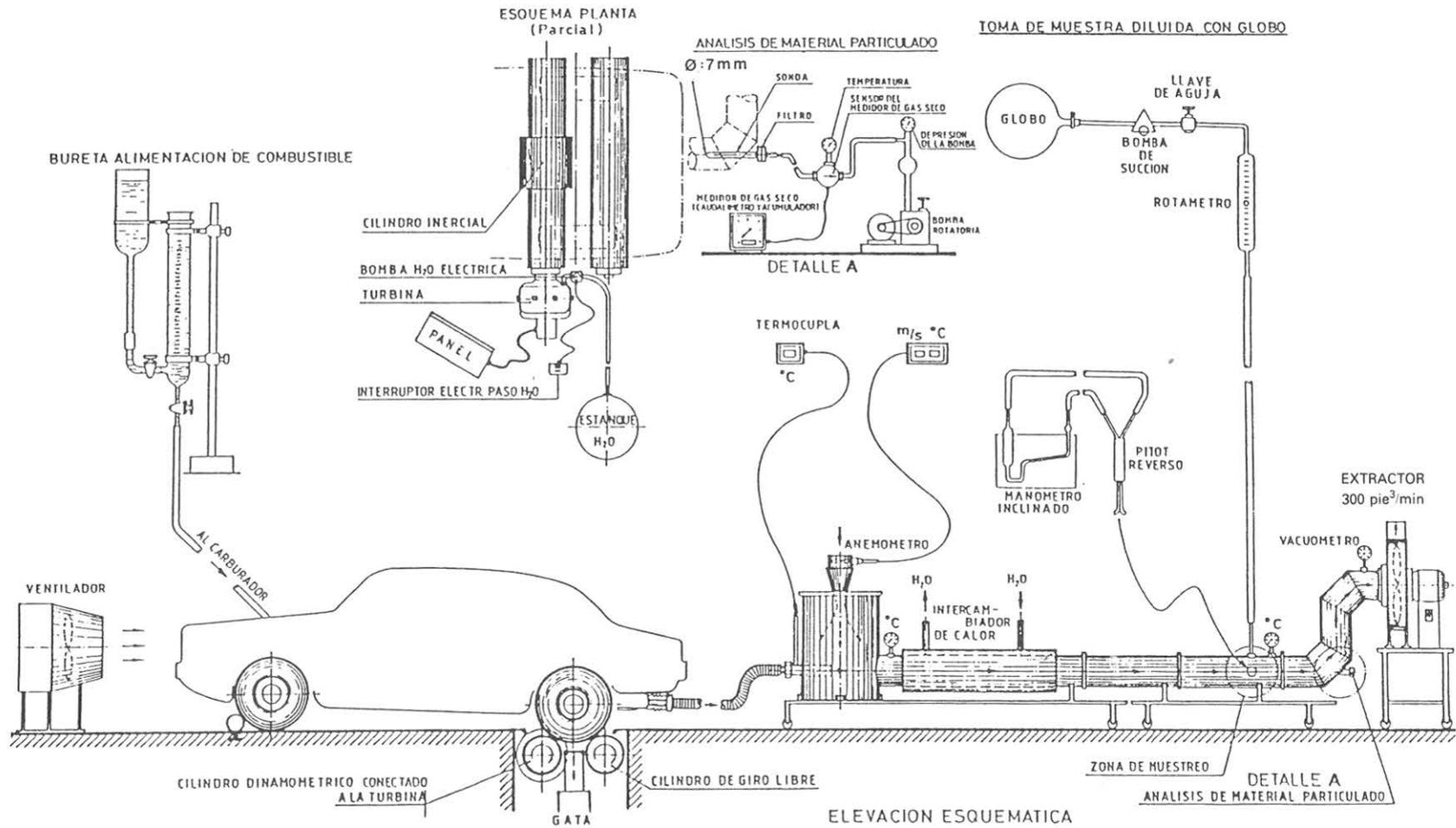


Figura 1

después de cada experiencia, fueron acondicionados por 24 horas en un secador al vacío y llevados a peso constante en atmósfera controlada en una balanza Sartorius modelo 2004 MP, sensibilidad 0,01 mg. Cada uno de los filtros fue llevado a un vaso de precipitado y digerido en caliente por una hora con 10 ml de ácido nítrico; luego cada muestra, después de enfriar, se filtró para diluir a 25 ml y determinar la absorbancia mediante un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Perkin Elmer 2280; los resultados son

comparados con la absorbancia de una solución estandar obtenida con  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  Merck en  $\text{HNO}_3$  0,5%, siendo la sensibilidad del método de  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{lt}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las emisiones en masa, obtenidas para partículas totales y contenido de plomo, de acuerdo al ciclo de conducción utilizado se muestran en la tabla 1.

TABLA 1  
EMISIONES PROMEDIO DE PARTÍCULAS  
EN VEHÍCULOS A GASOLINA

Vehículo	Km · 10 <sup>-3</sup>	Nº Determinación	Partículas Totales	(mg · km <sup>-1</sup> )* Plomo
Mazda 323	60	5	33 ± 4,8	6,72 ± 0,77
Brasilia 1600	190	5	31 ± 3,8	6,57 ± 0,75
Datsun 160-J	130	5	38 ± 4,3	7,45 ± 0,87
Chevette 1400	120	5	52 ± 4,2	9,40 ± 0,80
Datsun 120-Y	80	5	39 ± 3,8	8,60 ± 0,80
Peugeot 404	180	5	31 ± 2,0	5,70 ± 0,09

\*Valores incluyen desviación media.

Los resultados experimentales muestran un valor promedio de  $7.4 \pm 0.68 \text{ (mg Pb} \cdot \text{km}^{-1}\text{)}$  para la muestra analizada, que corresponde a vehículos de cilindrada mediana (1.200-1.600 cc). Si se desea comparar estos valores con otros reportados en la bibliografía, resulta muy incierto dado que en general hay diferencias en el tipo de combustible, ciclo de conducción aplicado, tipo de vehículo analizado y estado mecánico, lo cual da origen a una gran variabilidad en los resultados. Sin embargo valores reportados de  $37 \text{ mg Pb km}^{-1}$  (11, 14), resultan cinco veces más altos que los aquí encontrados; es necesario señalar que los datos de la bibliografía, utilizan combustible con  $0,67 \text{ gr Pb} \cdot \text{lt}^{-1}$  sobre vehículos de 3.500 cc y por ende mayor consumo y se les aplicó el Ciclo de Conducción Federal de USA, que comprende velocidades promedio más altas que nuestro ciclo, con velocidades máximas de  $90 \text{ km} \cdot \text{hr}^{-1}$ , lo cual incrementa al reingreso de partículas adheridas al sistema de escape. En nuestro caso, el ciclo utilizado alcanza una velocidad máxima de  $46 \text{ km} \cdot \text{hr}^{-1}$ , con un 22% del tiempo total en modo ralentí, que da origen a menores emisiones de plomo en el escape. Por otro lado, no se consideró las emisiones por partida en frío del vehículo lo cual aumenta la cantidad de partículas emitidas, pero debemos dejar establecido que el objetivo nuestro fue el de representar las condiciones reales de operación de una calle céntrica altamente congestionada, para la cual los vehículos en su mayor parte se desplazan a la temperatura de operación normal.

Por otro lado, debido al gran impacto de las emisiones de plomo en áreas cercanas a vías de alto tráfico, se considera necesario que en los estudios de impacto ambiental se evalúen las emisiones según ciclos de conducción típico, ya sea de áreas congestionadas, de tráfico rápido o de un ciclo representativo de la ciudad de Santiago. En nuestro país no

han sido reportados datos sobre emisiones de plomo en vehículos, sin embargo, en estudios encargados por ODEPLAN (15) y el Servicio de Salud Ambiental se aplican balance de masas y factores de la USEPA para emisiones de partículas, lo cual no siempre representa la verdadera emisión de nuestro parque vehicular.

Por último, se debe señalar que el proyecto BID-Intendencia (1988) está evaluando entre otros contaminantes, emisiones de partículas en vehículos; sin embargo, de acuerdo a información disponible (16) se aplicó el test Federal de USA, que en ningún caso corresponde a las condiciones de tráfico usadas en este trabajo.

## CONCLUSIONES

1. En este trabajo se ha conseguido la adaptación de una metodología para el muestreo y análisis de material particulado y el contenido de plomo.
2. A través de estos resultados se puede apreciar la inconveniencia del uso de factores de la EPA, para evaluación de emisiones vehiculares.
3. Los valores obtenidos corresponden a una muestra reducida de nuestro parque vehicular, y se espera obtener mayor información a través del tiempo.
4. Los resultados aquí entregados tienen la validez de ser los primeros obtenidos experimentalmente en Chile para la evaluación de emisiones en masa, los cuales no son comparables con los utilizados en la elaboración del Inventario de Emisiones de Santiago, los que sobredimensionan las emisiones de partículas en vehículos a gasolina.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud al señor Miguel Maldonado Rivera, Director y al señor Juan Castro N. Jefe

de Laboratorio del Instituto Profesional INACAP Maipú por su constante y desinteresado apoyo en la realización de este trabajo. Asimismo, nuestro reconocimiento a la DICYT, por su constante apoyo a nuestro proyecto.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. *Informe Anual de Contaminación Atmosférica*. Ministerio de Salud. Servicio de Salud del Ambiente Región Metropolitana, (1986).
2. F. MILLER, D. GARDNER, J. GRAHAM and R. LEE: *Size considerations for establishing a standard for inhalable particles*. J. Air. Poll. Controll. Assoc. 29: 610. (1979).
3. M. RABINOWITZ, G. WETHERILL and J. KOPPEL. *Absorption storage and secretions of lead by normal humans*. Env. Health 9, 361, (1975).
4. H. STOCKER y S. SEAGER. *Química Ambiental: Contaminación del aire y del agua*. Ed. Blume. p. 295. (1981).
5. *U.S. Environmental Protection Agency*. Fed. Regist. 43, N° 194, (1978).
6. H. SANDOVAL, P. ULRIKSEN y J. ESCUDERO. *Estudio de Caracterización Físico y Químico de Partículas en Suspensión en la Región Metropolitana*. Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas y Fac. Ciencias Básicas y Farmacéuticas U. de Chile. Estudio contratado por el Servicio de Salud Ambiental.
7. S. DÍAZ C., H. SOTO N. y M. TORRES. *Plomo a nivel de calle*. Resultados preliminares "publicación en preparación".
8. R. SAMPSON y G. SPRINGER. *Effects of Exhaust Gas Temperature and Compositions on particulates emissions from spark ignition Engines*. J. Air. Pollut. Controll. Assoc. 7:55, (1978).
9. J. ROBBINS and F. SNITZ. *Bromine and Chlorine Loss from Head Halide Automotive Exhaust Particulates*. Environ. Sci. Technol. 6: 164, (1972).
10. TER HAAR G. and M. BAYARD. *Composition of airborne lead particle*. Nature, Lond 232, 553-554, (1971).
11. K. HABIBI. *Characterization of Particulate Matter in Vehicles Exhaust*. J. Air. Pollut. Controll. Assoc. 7: 223, (1973).
12. D. SOTO, J. CROTHERS, S. DÍAZ C. y H. SOTO NILO. *Un Ciclo de Conducción Automotriz para la Zona de Restricción Vehicular de Santiago*. Tesis Titulación: Ing. Ejec. Mec. Automotriz INACAP, (1988).
13. N. VALENCIA, A. MARGALET, H. SOTO NILO, S. DÍAZ C. *Diseño, Construcción y Puesta a punto de un túnel de dilución para evaluar emisiones en masa de origen vehicular*. Tesis de Titulación, Ing. Ejec. Mec. Automotriz INACAP, (1988).
14. G. TER HAAR, D. LENANE, J. HU and M. BRANDT. *Composition, Size and Control of Automotive Exhaust Particulates*. J. Air Pollut. Controll. Assoc. 22:40, (1972).
15. J. ESCUDERO, H. SANDOVAL y P. ULRIKSEN. *Estudio de Impuestos a la Emisión de Contaminantes de Aire y Agua en la Región Metropolitana* (IASA). Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas U. de Chile (1980). Estudio contratado por ODEPLAN.
16. A. STEINER. *Charla informativa: Inventario real de Emisiones para la Región Metropolitana*. Estudio proyecto BID-Intendencia USACH. Octubre, 1988.