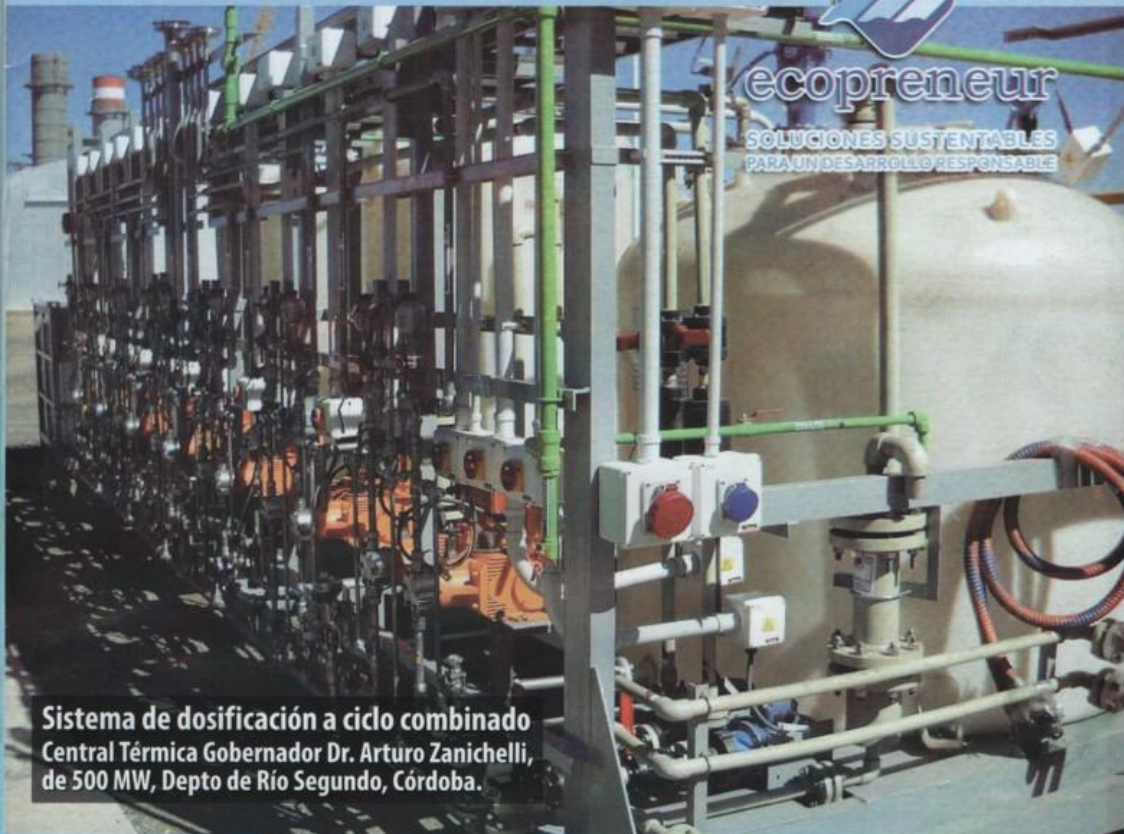




Ingeniería Sanitaria y Ambiental

primer cuatrimestre 2015

N° 125



ecopreneur
SOLUCIONES SUSTENTABLES
PARA UN DESARROLLO RESPONSABLE

**Sistema de dosificación a ciclo combinado
Central Térmica Gobernador Dr. Arturo Zanichelli,
de 500 MW, Depto de Río Segundo, Córdoba.**

Perú 699 - C1068AAC Ciudad Autónoma de Buenos Aires República Argentina
Tel.: (54-11) 4361-8555 / Fax: (54-11) 4361-8089 / E-mail: info@ecopreneur.com.ar / www.ecopreneur.com.ar

Reg. Prop. Intelectual N° 773880
ISSN: 0328-2937



Ingeniería Sanitaria y Ambiental

Publicación de la Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente
AIDIS Argentina

Director

Ing. Eduardo L. Pérez Gattorna

Coordinación Editorial y Comercial
AIDIS Argentina

Redacción
AIDIS Argentina

Editor y Propietario
AIDIS Argentina

Publicación y suscripciones
AIDIS Argentina
Av. Belgrano 1580 3º plso
(1093) Buenos Aires, Argentina
Tel. 4381-5832/5903
E-mail: revistaisa@aidisar.org.ar
www.aidisar.org.ar

Diseño y Diagramación:
AIDIS Argentina

Impreso en Mariano Mas

La Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental es una publicación de la Asociación Argentina de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente, Sección Nacional de AIDIS Interamericana, que se distribuye sin cargo a sus socios y a personas, instituciones y empresas calificadas. Los artículos firmados expresan exclusivamente el criterio de sus autores. Los ofrecimientos, ofertas, especificaciones, etc. que surjan de los avisos comerciales son responsabilidad de los respectivos anunciantes.

La Redacción de la Revista no se responsabiliza por la devolución de originales sobre colaboraciones publicadas o no. Se autoriza la reproducción total o parcial de lo publicado en la Revista siempre que se indique claramente su procedencia.

Reg. Prop. Intelectual
N°773880
ISSN: 0328-2937

Contenido

Edición n° 125 (Primer Cuatrimestre 2015)

- 6** Editorial
- 7** Asamblea y Nuevas Autoridades
- 8** Día Mundial del Agua
- 10** Congreso Internacional del Agua
- 11** Mapa del Agua
- 12** CEPAL
- 13** Remoción de arsénico en localidades de la provincia de Santiago del Estero, Argentina. Evaluación del acceso, uso y calidad de agua en poblaciones rurales con problemas de arsénico
Marta I. Litter, Sebastián Pereyra, Clara E. López Pasquali, Analía Iriel, Alejandro M. Senn, Fabiana E. García, María Florencia Blanco Esmoris, Karina Rondano, D. Carolina Pabón, Lelia E. Dicelio, María G. Lagorio y Gabriel D. Noel
- 26** Ecotoxicología: una decisión necesaria para el manejo sustentable de cuencas hídricas. Parte I
Jorge Herkovits
- 36** Detección de datos extraños de calidad de agua
Fernando Pozo Román
- 39** Caracterización del flujo de arenas en los desarenadores de una edar urbana litoral bajo estrés hidráulico
José Manuel Álvarez-Campana Gallo, Alfredo Jácome Burgos, Joaquín Suárez López, Héctor Del Río Cambes, Carlos Fernández Casanova, Rafael Díaz Martínez, Montserrat Recarey Pérez y Zurab Jikia
- 45** Efecto del biogás de relleno sanitario en el ciclo de vida vegetal
Eduardo Baltierra Trejo, Juan Manuel Sánchez-Yáñez y Liliana Márquez Benavides
- 49** Poblaciones bacterianas del agua de formación
Graciela Natalia Pucci y Oscar Héctor Pucci
- 53** Determinación de aldehídos y cetonas en emisiones de gases de escape de vehículos EURO IV que emplean mezclas de nafta y bioetanol, en Argentina
Julio E. Vassallo, Horacio Asprea, Omar Oficialdeguy, Valeria Rodríguez Salemi, Bárbara Gómez y Carlos E. Gómez
- 63** Golpe de Ariete. Diagramas envolventes de sobrepresiones máximas y mínimas
Luis Eduardo Pérez Farrás
- 69** Desarrollo de infraestructura en escenarios complejos
María Eva Koutsovitis y Matías Goyeneche Matías Goyeneche
- 72** Problemática y retos de la gestión de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos en América Latina
Sebastián Alberto De Simone
- 75** Mochila económica de doble descarga para inodoro
Andrea Estefanía Pacheco y Eduardo Héctor Pacheco (docente asesor)
- 77** Índice Anual
- 80** AMICA 2015
- 81** Actividades de las Divisiones Técnicas de AIDIS Argentina
- 82** Humor Ambiental
Índice de Anunciantes
- 83** Cómo asociarse a AIDIS Argentina
- 84** Solicitud de Inscripción

Determinación de aldehídos y cetonas en emisiones de gases de escape de vehículos EURO IV que emplean mezclas de nafta y bioetanol, en Argentina

▷ Julio E. Vassallo, Horacio Asprea, Omar Oficialdeguy, Valeria Rodríguez Salemi, Bárbara Gómez y Carlos E. Gómez

RESUMEN

Los aldehídos y las cetonas son compuestos tóxicos que presentan alto riesgo de producir cáncer en seres humanos y potencial para formar ozono troposférico. Estos compuestos son emitidos por los gases de escape de los motores de combustión interna, debido a una combustión incompleta de los hidrocarburos. La cantidad emitida por un vehículo en su tránsito urbano diario, depende fuertemente de la tecnología del motor, su gestión electrónica y calibración, y sus sistemas de control de emisiones, así como del tipo de combustible empleado.

La Ley de Promoción de los Biocombustibles del año 2006, ha propiciado un paulatino incremento del corte de biocombustibles en los combustibles comerciales. Como los combustibles con mayor contenido de oxígeno, así como el bioetanol, propician una mayor emisión de aldehídos y cetonas, se realizó la medición de un vehículo de tecnología EURO IV, calibrado para el uso de hasta 10% de etanol, alimentado con mezcla de nafta y bioetanol. Para evaluarlo, se emplearon tres mezclas de nafta-bioetanol y aditivos oxigenados, con diferentes contenidos de oxígeno. Los resultados permitieron analizar el comportamiento en emisiones de aldehídos y cetonas, y verificar que la configuración de modelo evaluada, cumpliera con las normativas internacionales.

ABSTRACT

Aldehydes and ketones are toxic compounds at high risk of producing cancer in humans and potential to form

ground-level ozone. These compounds are emitted from the exhaust gases of internal combustion engines due to incomplete combustion of hydrocarbons. The amount emitted by a vehicle in its urban transit daily, strongly depends on engine technology, electronic and calibration management and emission control systems as well as the type of fuel used.

The Biofuels Promotion Law (2006) has led to a gradual increase of cutting biofuels in commercial fuels. Fuels with higher oxygen content, as well bioethanol, lead to an increased emission of aldehydes and ketones. So, measurements in a EURO IV technology vehicle were doing, calibrated for use up to 10% ethanol, fed with a mixture of gasoline and bioethanol. To evaluate it, three gasoline-ethanol blends and oxygenated additives were used, with different oxygen contents. The results allowed to analyze the behavior in emissions of aldehydes and ketones, and verify that the model evaluated configuration, comply with international standards

INTRODUCCIÓN

Los aldehídos y las cetonas son compuestos tóxicos que presentan alto riesgo de producir cáncer en seres humanos^[1] y elevado potencial para la formación de ozono troposférico. Dichos compuestos son emitidos por los gases de escape de los motores de combustión interna, debido a una combustión incompleta de los hidrocarburos^[2]. La cantidad emitida por un vehículo en su tránsito urbano diario, depende fuertemente de la tecnología del motor (inyección, válvulas, etc.) su gestión electrónica y calibración, y sus sistemas de control de emisiones (catalizadores, EGR, etc.) así como del tipo de combustible empleado (nafta, diésel, biodiésel, etanol, GNC, etc.).

El Laboratorio de Control de Emisiones Gaseosas Vehiculares de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación, Argentina, ha implementado, junto al Instituto Nacional del Agua, los procedimientos de muestreo y análisis de aldehídos y cetonas, conforme a normas internacionales de referencia (Normas EPA y CARB de los Estados Unidos y NBR de Brasil) y Directivas Europeas EURO IV (70/220/CEE y posteriores) vigentes en la Argentina (Ley 24.449, Dec. 779/95, Resol. SAyDS 731/2005).

Palabras clave: Emisiones vehiculares, emisión de aldehídos, emisión de cetonas, etanol vehicular, fuentes móviles, contaminación del aire

Keywords: Vehicle emissions, aldehydes emission, ketones emission, vehicular ethanol, mobile emission sources, air pollution

La Ley de Promoción de los Biocombustibles N° 26.093 del año 2006, ha propiciado un paulatino incremento del corte de biocombustibles en los combustibles comerciales. Dado que aquellos combustibles que presentan un mayor contenido de oxígeno en su composición, así como el bioetanol, propician una mayor emisión de aldehídos y cetonas^[2,3], se realizó entonces, la medición de un vehículo de tecnología EURO IV, calibrado para el uso de hasta 10% de etanol, alimentado con mezcla de nafta y bioetanol. Para evaluarlo, se emplearon tres mezclas de nafta-bioetanol y aditivos oxigenados, con diferentes contenidos de oxígeno. Los resultados permitieron analizar el comportamiento en emisiones de aldehídos y cetonas, frente a los mayores contenidos de oxígeno del combustible, y verificar que la configuración de modelo evaluada, cumpla con las diferentes normativas internacionales de referencia.

ALDEHÍDOS Y CETONAS: EFECTOS EN LA SALUD

Los aldehídos y las cetonas son compuestos tóxicos con alto riesgo para causar cáncer en seres humanos^[4] y potencial para la formación de ozono. Son emitidos por los gases de escape de los motores de combustión interna, debido a una combustión incompleta de los hidrocarburos^[2]. La cantidad emitida por un vehículo en su tránsito urbano diario, depende fuertemente de la tecnología del motor (inyección, válvulas, etc.), su gestión electrónica y calibración, y sus sistemas de control de emisiones (catalizadores, EGR, etc.) así como del tipo de combustible empleado (nafta, diésel, biodiésel, etanol, GNC, etc.).

El formaldehído y el acetaldehído han sido identificados por el California Air Resources Board (CARB) de los Estados Unidos, como compuestos con alto riesgo unitario de producir cáncer, y clasificados dentro de una lista de seis compuestos emitidos en los gases de escape de los vehículos de mayor amenaza a la salud pública

El California Air Resources Board, basándose en más de 30 estudios epidemiológicos de trabajadores expuestos, calculó el riesgo unitario de contraer cáncer debido a la exposición al particulado del diésel a 3×10^4 micrones/m³, concluyendo que de 1,0 millón de personas, se espera que 300 desarrollen cáncer si están expuestas a 1,0 micrones/m³ de particulado de diésel durante 70 años (Tabla 1).

En 2012, la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud, conclu-

yó, finalmente, que existían pruebas suficientes en seres humanos y evidencias suficientes en animales de experimentación, para probar la carcinogenicidad del formaldehído, incluyendo a este compuesto dentro del Grupo 1 por su potencial riesgo, y al acetaldehído dentro del Grupo 2B (posiblemente carcinogénico para los humanos) sobre la base de la evidencia epidemiológica y experimental de carcinogenicidad y los datos pertinentes mecanicistas, entre otros:

Clasificación de la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) de la Organización Mundial de la Salud, del formaldehído y acetaldehído

CAS N°000050-00-0 Formaldehído Grupo 1 88, 100F, año 2012
CAS N°000075-07-0 Acetaldehído Grupo 2B 36, Sup 7, 71 año 1999

<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/Classification-AlphaOrder.pdf>

BIOETANOL COMO COMBUSTIBLE VEHICULAR

El etanol (C₂H₅OH) es usualmente producido a partir de biomasa (bioetanol) y muy utilizado en bajas proporciones como un mejorador del índice de octano de las naftas, contemplado incluso, en los combustibles de referencia E5 (5% Vol. de etanol) utilizados para homologación internacional de emisiones de vehículos EURO V. Puede ser producido con alta pureza, permite bajar el contenido de azufre e hidrocarburos aromáticos en sus mezclas con naftas y reducir las emisiones de algunos contaminantes criterio (monóxido de carbono e hidrocarburos totales) tóxicos no regulados (1,3 butadieno y benceno) así como gases de efecto invernadero^[2,3,4,5 y 6]. No obstante, debido a sus propiedades fisicoquímicas, en el uso vehicular deben preverse las tecnologías apropiadas para mantener las emisiones contaminantes por debajo de los límites máximos admisibles (Ley 24.449, Decreto 779/95 y Resoluciones SAyDS posteriores) y evitar un mayor deterioro en la vida útil del automóvil.

En lo que respecta a las emisiones de escape, se debe disponer de motores de gestión electrónica adecuadamente calibrados para el uso de etanol y sistemas de control de emisiones eficientes (catalizadores de tres vías) para controlar, especialmente, las emisiones de óxidos de nitrógeno y aldehídos y cetonas que suelen elevarse por el mayor contenido de oxígeno en el combustible. En lo que respecta a las emisiones evaporativas, el material de tanques, sistemas de distribución y control de emisiones (canister) deben tener en cuenta la mayor presión de vapor y emisiones evaporativas generadas de combustibles mezclas con etanol. Por otra parte, los materiales (plásticos, elastómeros, etc.) de aquellas piezas de contacto con el combustible (mangueras, juntas, etc.) deben ser resistentes al uso de etanol para evitar su rápido deterioro.

NORMATIVAS INTERNACIONALES DE EMISIONES VEHICULARES

Los motores de combustión interna que emplean combustibles con altos contenido de oxígeno (mezclas con etanol, biodiésel o aditivados con compuestos oxigenados) emiten mayores cantidades de aldehídos y cetonas por sus gases de escape^[2,3,4,5], consecuentemente, a nivel internacional, se han adoptado medidas para proteger la salud de la población implementando límites

Tabla 1. Riesgo de contraer cáncer por exposición al particulado del diésel

Contaminante	Riesgo Unitario	Cáncer por millón de personas expuestas a 1 micrones/m ³ durante 70 años
PM Diésel	3E-04	300
1,3 Butadieno	1.7E-04	170
Benceno	2.9E-05	29
Formaldehído	6E-06	6
Acetaldehído	2.7E-06	2.7
MTBE	1.7E-07	0.17

Fuente: California Air Resources Board staff, Proposed Identification of Diesel Exhaust as a Toxic Air Contaminant. Junio 1998

máximos de emisión, incluyendo a estos compuestos tóxicos normalmente "no regulados de manera específica", en las tablas con límites de emisión de contaminantes regulados (monóxido de carbono, hidrocarburos totales, óxidos de nitrógeno y material particulado). En el caso de vehículos livianos, actualmente existen límites máximos sobre la emisión en gramos por milla de formaldehído (HCHO) en la legislación de los Estados

Unidos (Tabla 2: US Tier 2) y sobre la emisión en gramos por kilómetro de aldehídos y cetonas (carbonilos ó HCO) en Brasil (Tabla 3: Procombe L4, L5 y L6). Ambas legislaciones adoptan como ciclo de conducción, el *Federal Test Procedure* (US FTP 75; Figura 1) de los Estados Unidos, conforme al Código de Regulaciones Federales Título 40 Parte 86 (US CFR 40 Parte 86). En cambio, las Directivas Europeas adoptadas por la legislación

Tabla 2. Norma US CFR 40 Parte 86 de Estados Unidos
Estándares de emisión Tier 2, ciclo de conducción FTP 75, g/mi

Bin#	Vida intermedia (5 años/ 50,000 mi)					Total vida útil				
	NMOG*	CO	Nox	PM	HCHO	NMOG*	CO	NOx†	PM	HCHO
Bins temporarios										
11 MDPV ^c						0,280	7,3	0,9	0,12	0,032
10 ^{a,b,d,f}	0,125 (0,160)	3,4 (4,4)	0,4	-	0,015 (0,018)	0,156 (0,230)	4,2 (6,4)	0,6	0,08	0,018 (0,027)
9 ^{a,b,e,f}	0,075 (0,140)	3,4	0,2	-	0,015	0,090 (0,180)	4,2	0,3	0,06	0,018
Bins permanentes										
8 ^b	0,100 (0,125)	3,4	0,14	-	0,015	0,125 (0,156)	4,2	0,20	0,02	0,018
7	0,075	3,4	0,11	-	0,015	0,090	4,2	0,15	0,02	0,018
6	0,075	3,4	0,08	-	0,015	0,090	4,2	0,10	0,01	0,018
5	0,075	3,4	0,05	-	0,015	0,090	4,2	0,07	0,01	0,018
4	-	-	-	-	-	0,070	2,1	0,04	0,01	0,011
3	-	-	-	-	-	0,055	2,1	0,03	0,01	0,011
2	-	-	-	-	-	0,010	2,1	0,02	0,01	0,004
1	-	-	-	-	-	0,000	0,0	0,00	0,00	0,000

* Para vehículos alimentados por combustible diesel, NMOG (non-methane organic gases) significa NMHC (non-methane hydrocarbons)
† Promedio de la flota producida por el fabricante, estándar NOx 0,07 g/mi for vehículos Tier 2

a. Bin borrado al final del año modelo 2006 (2008 para HLDTs)

b. Los valores temporarios más altos de NMOG, CO y HCHO se aplican únicamente a HLDTs y MDPVs y expirarán desde de 2008

c. Un bin temporario adicional restringido a MDPVs, expira después del modelo año 2008

d. Estándar temporario opcional para NMOG de 0,195 g/mi (50,000) y 0,280 g/mi (total vida útil) aplica para calificar a LDT4s y MDPVs únicamente

e. Estándar temporario opcional para NMOG de 0,100 g/mi (50,000) y 0,130 g/mi (total vida útil) aplica para calificar a LDT2s únicamente

f. Estándar de 50.000 millas opcional para diésel certificados para bins 9 ó 10

Tabla 3. Norma NBR de Brasil. Estándares de emisión PROCONVE para vehículos livianos de pasajeros (ciclo de conducción FTP-75; durabilidad: 80.000 km/5 años)

Tier	Fecha	Ralentí CO % vol	CO	THC	NMHC	NOx g/km	HCO	PM
L-4	1/1/2007 ^{1,2}	0,50	2,0	0,30	0,16	0,25 ³ /0,60 ⁴	0,03	0,05
L-5	1/1/2009 ⁵	0,50	2,0	0,30	0,05	0,12 ³ /0,25 ⁴	0,02	0,05
L-6	1/1/2013 ⁶	0,20	1,3	0,30	0,05	0,08	0,02	0,025

CO en Ralentí, límites aplicables únicamente a motores ciclo Otto.

Límites de THC aplicables únicamente a vehículos alimentados con gas natural.

Límites de aldehídos (HCO) aplicables únicamente a motores ciclo Otto; vehículos alimentados con gas natural exceptuados.

Límites PM aplicables únicamente a motores ciclo diésel.

(1) 1/1/2005: al menos 40% de la producción anual (vehículos de pasajeros + vehículos livianos comerciales)

(2) 1/1/2006: al menos 70% de la producción anual (vehículos de pasajeros + vehículos livianos comerciales)

(3) Motores ciclo Otto.

(4) Motores ciclo diésel.

(5) Nunca aplicado a vehículos diésel debido a la falta de combustible de bajo azufre.

(6) Para todos los vehículos diésel. Para motores ciclo Otto a partir de 1/1/2014/1/1/2015 para nuevos modelos/todos los registros, respectivamente.

Argentina con estándares EURO III y IV (Tabla 4: 98/69/CE por Ley 24.449, Dec.779/95, Resol. SAyDS 731/2005) bajo ciclo de conducción CEE MVEG (Figura 2) no contemplan actualmente límites máximos específicos para aldehídos y cetonas.

CICLOS DE CONDUCCIÓN

Los ciclos de conducción son trazas de manejo de velocidad (km/h ó millas/h) en función del tiempo (segundos) que adoptan las normativas internacionales para evaluar las emisiones másicas (gramos/km ó millas) de los contaminantes emitidos por los gases de escape de vehículos en ensayos sobre dinamómetros de chasis, que simulan el tránsito urbano diario. Existen dos ciclos internacionalmente muy adoptados como referencia: el US FTP 75 empleado en los Estados Unidos y en Brasil (Figura 1) y el CEE MVEG o NDEC, utilizado en Europa y la Argentina (Figura 2).

SITUACIÓN ARGENTINA ACTUAL

La ley de Promoción de los Biocombustibles N° 26093 sancio-

nada en el año 2006, ha propiciado un paulatino incremento en los cortes de bioetanol incorporados a las naftas comerciales (Figuras 3 y 4) alcanzando en el presente año (Resol. SE 3/2010) un máximo de 10 % v/v de bioetanol en nafta (3,7% en peso de oxígeno) y previendo un posible aumento adicional en los próximos años.

La Ley Nacional de Tránsito y Seguridad Vial N° 24.449, y su Decreto Reglamentario 779/95, establece a través de sus resoluciones posteriores (Resol. SAyDS 1270/2002 ó EURO II, 731/2005 ó EURO III/IV y 1315/2013 ó EURO Va) que los procedimientos y límites de emisiones vehiculares adoptados en la Argentina para vehículos livianos, son aquellos establecidos por las correspondientes Directivas Europeas 70/220/CEE y posteriores, que no contemplan límites máximos para aldehídos y cetonas, puesto que en Europa existen límites para el contenido máximo de bioetanol en naftas comerciales al 10 %v/v y el contenido máximo de oxígeno a 3,7 %p/p equivalente (2009/30/EC). La normativa europea aplicada en Argentina para la certificación de emisiones, contempla un ciclo de manejo de 20 minutos de duración (CEE NDEC ó MVEG Figura

Tabla 4. Directiva Europea 98/69/CE (EURO III y IV). Límites de emisión adoptados por Resol. SAyDS 731/2005 en la República Argentina
Vehículos livianos de pasajeros (ciclo CEE MVEG; durabilidad: 80.000 km/5 años)
Categoría M1 (P. max≤2,5 t) en g/ km aplicables en la República Argentina

Estándar	Fecha*	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM
Diesel						
Euro 3	2007/01/01	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	2009/01/01	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Nafta (gasolina)						
Euro 3	2007/01/01	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	2009/01/01	1,0	0,10	-	0,08	-

* Se pone la fecha de vigencia para nuevos diseños en Argentina

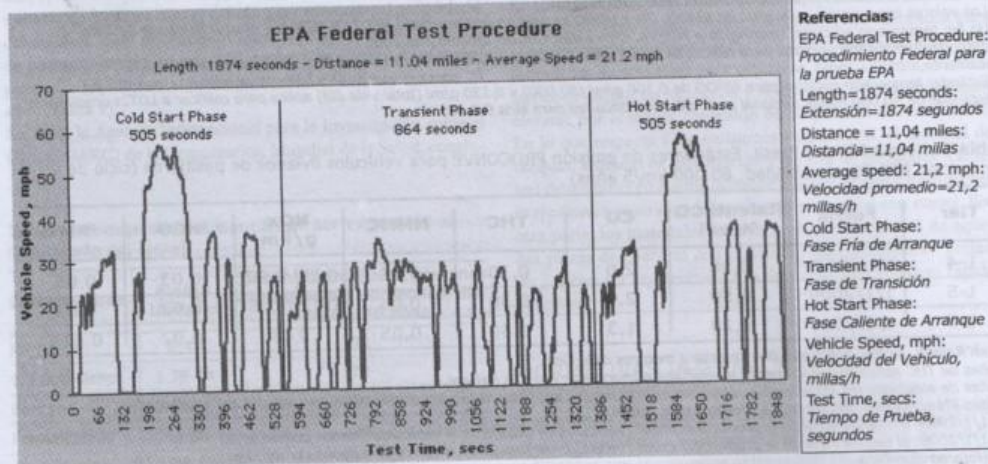


Figura 1. Ciclo de conducción FTP75 (Federal Test Procedure de los Estados Unidos) especificado por el US CFR 40 Parte 86 (Código de Regulaciones Federales de los Estados Unidos) empleado para estándares de emisión US Tier II (Tabla 2) y adoptado por Brasil, conforme a Normas NBR PL5 y 6 (Tabla 3)

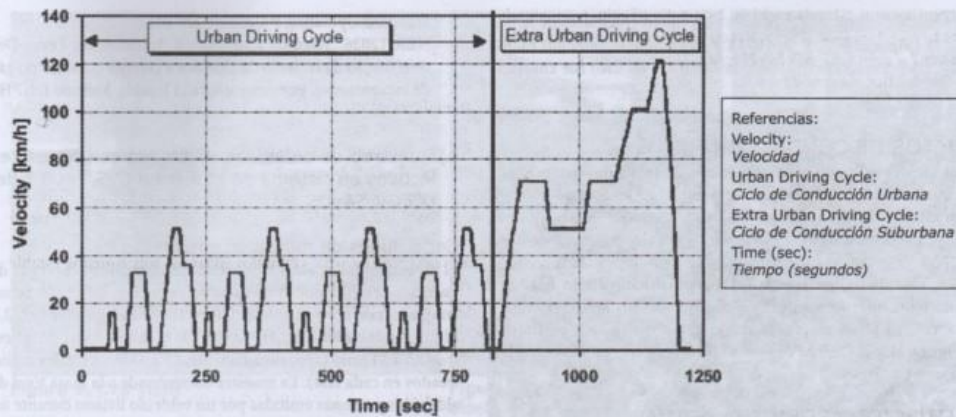
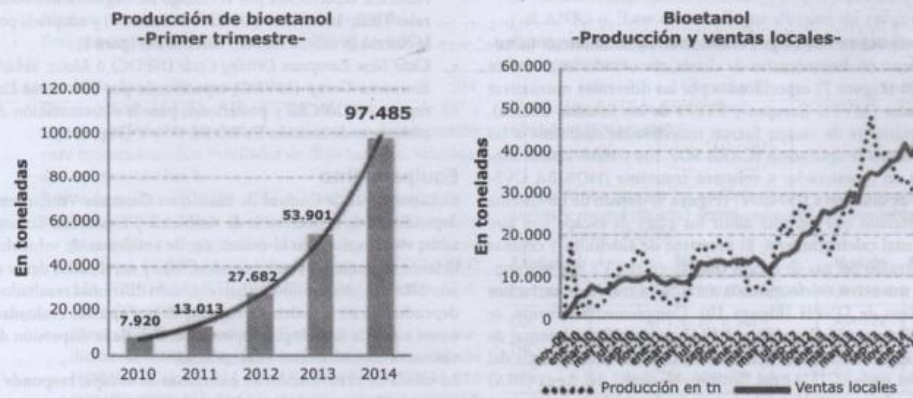


Figura 2. Ciclo de conducción MVEG (Motor Vehicle Emissions Group) ó NDEC (New European Driving Cycle) especificado por Directivas Europeas para Estándares de Emisión EURO III y IV adoptados para la República Argentina (Tabla 2)



Fuente: Elaborado en base a datos del INDEC

Figura 3 y 4. Producción de bioetanol

2) bajo el cual se determinan las emisiones, que es diferente del ciclo US FTP (Figura 1) de 41 minutos de duración, especificado por el US CFR de los Estados Unidos, y para el cual se dispone de límites internacionales de emisión sobre aldehídos y cetonas.

En este escenario, resulta de particular interés la determinación de los contenidos de aldehídos y cetonas presentes en las emisiones de escape de los vehículos livianos comercializados en el país, que emplean mezclas de naftas y etanol, de manera que sea posible analizar las medidas a adoptar en el futuro

EXPERIMENTAL

Con el objetivo de determinar las emisiones de aldehídos y cetonas, se seleccionó un vehículo liviano de pasajeros importado, modelo 2013, que se comercializa en el país y responde a las

normas EURO IV ó US Tier II Bin 5 equivalente. Dotado de un motor ciclo Otto de 1,8 L de cilindrada y 16 válvulas de sincronización variable (tecnología que permite reducir las emisiones de hidrocarburos no quemados) calibrado para el uso de hasta un 10%v/v de etanol o contenido de oxígeno equivalente y con sistema catalítico de tres vías para eliminación de contaminantes en gases de escape (Figura 5). Para la evaluación se emplearon tres combustibles mezclas de nafta y bioetanol con diferentes contenidos de oxígeno, y se planificó una serie de ensayos de emisiones conforme a Directivas Europeas (70/220/CEE y posteriores con ciclo MVEG empleado por Europa y Argentina) y Normas EPA de los Estados Unidos (US CFR 40 parte 86 con ciclo FTP75 empleado en los Estados Unidos) utilizadas también en Brasil (NBR PL5 y 6).

El muestreo de aldehídos y cetonas se desarrolló en el Labora-

torio de Control de Emisiones Gaseosas Vehiculares de la SAyDS (Figuras 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12) donde el vehículo EURO IV seleccionado (asentado con 7.000 km de uso) fue ensayado

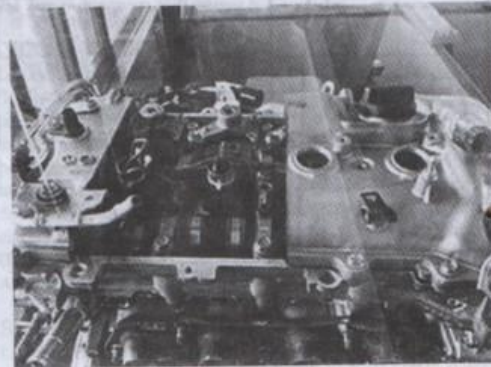


Figura 5. Motor ciclo Otto de 1,8 L de cilindrada y 16 válvulas de sincronización variable

bajo condiciones de carga y simulación de condiciones tránsito urbano en dinamómetro de chasis, ejecutando las trazas de manejo (Figura 7) especificadas por las diferentes normativas evaluadas (MVEG Europea y FTP75 de los Estados Unidos). Las emisiones de escape fueron muestreadas conforme a las normativas de aplicación (CARB SOP 104 y NBR 12026) mediante un muestreador a volumen constante (HORIBA CVS-Túnel de dilución CVS7400T) (Figura 9) dotado de un sistema de mezclado que permite diluir los gases de escape con aire ambiental calefaccionado. El muestreo de aldehídos y cetonas fue extraído del gas de escape diluido en el CVS por una sonda de muestreo calefaccionada a 150°C, a través de cartuchos selectivos de DNPH (Figura 10). Complementariamente, se utilizó la capacidad analítica del Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables (LETS) del Centro de Tecnología del Uso del Agua (CTUA) del Instituto Nacional del Agua (INA) para la determinación del contenido de aldehídos y cetonas (Figura 13).

Normativa aplicada al muestreo y análisis de aldehídos y cetonas

- United States, California Air Resources Board (CARB),

Standard Operating Procedure N° 104.

- NBR 12026. Veículos Rodoviários Automotores Leves-Determinação da emissão de aldeídos e cetonas contidas no gás de escapamento, por cromatografia líquida-Método DNPH.

A) Muestreo de aldehídos y cetonas con filtros selectivos en sistema de muestreo CVS 7400 T del LCEGV-SAyDS

Condiciones de muestreo empleadas

El muestreo de los aldehídos y cetonas contenidos en el gas de escape, se realizó por el método de cartuchos selectivos (contemplado por normas CARB OP N°104) impregnados con 2,4 dinitrofenilhidrazina ($C_6H_8N_2O_4 \cdot H_2O$) con un caudal de muestreo 1,5 a 3 L/min (aproximadamente, 15 a 30 litros totales muestreados en cada fase). La muestra corresponde a la masa total de aldehídos y cetonas emitidas por un vehículo liviano durante un ciclo de conducción, desarrollado en dinamómetro de chasis que simula las condiciones de tránsito urbano, conforme a las trazas de conducción:

- *Federal Test Procedure* o FTP 75 de los Estados Unidos de América, especificada por el Código de Regulaciones Federales Título 40 Parte 86 (US CFR 40 Parte 86) y adoptada por la Norma Brasileña ABNT NBR 6601 (Figura 1).
- *Ciclo New European Driving Cycle* (NEDC) ó *Motor Vehicle Emissions Group* (MVEG) especificado por Directivas Europeas 70/220/CEE y posteriores, para la determinación de estándares de emisión EURO III, IV y V (Figura 2).

Equipamiento

El Laboratorio de Control de Emisiones Gaseosas Vehiculares, dependiente de la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, viene realizando la evaluación de emisiones de vehículos livianos alimentados con biocombustibles y sus mezclas desde el año 2006. En este sentido, se han obtenido diferentes resultados, dependiendo de la matriz de combustibles y mezclas evaluadas, como así de la tecnología empleada, dentro de la dispersión de valores obtenidos a nivel internacional^[2,3,4,5].

La célula de certificación de emisiones de escape, responde a las especificaciones de tecnologías de certificación de emisiones, conforme a US CFR Título 40 Parte 86 y las Directivas Europeas 70/220/CEE y posteriores. En Argentina, es la tecnología especificada para la homologación de nuevos modelos y el control de la producción conforme a la ley Nacional de Tránsito y Seguridad Vial N°24.449, Decreto 779/95, e in-



Figura 6. Sector de ensayos



Figura 7. Seguimiento de traza de manejo



Figura 8. Muestreo de gases de escape



Figura 9. CVS-Túnel



Figura 10. Muestreo de aldehídos y cetonas



Figura 11 y 12. Salas de gases y combustibles

ternacionalmente es reconocida para este tipo de certificaciones. Esta célula dinamométrica permite ensayar únicamente vehículos livianos con:

- Máxima simulación de inercia: 3.175 kg (7.000 lb)
- Peso máximo en el eje de tracción: 2.000 kg (4.409 lb)

La tecnología disponible, comprende:

- Dinamómetro MAHA, AIP ECDM 48L, con rolo de 48" y sistema de freno todo eléctrico con sistema de adaptación para motocicletas con ventilador de flujo variable, velocidades de hasta 120 km/h
- Banco de análisis HORIBA MEXA 7400LE, integrado por:
 - Banco ANR1-Dilute (banco de análisis diesel/gasolina para bolsas sucias y modal diluido) compuesto por analizadores HORIBA, CO Low AIA-721 A (NDIR) CO2 AIA-722 (NDIR) THC FIA 725 A (H.FID) NOx CLA-750A (Vac. CLD)
 - Banco ANR2-Low emission (Low emission sólo para medición de bolsas limpias) compuesto por analizadores HORIBA, CO LE AIA-721 LE (NDIR), CO2 AIA-722 (NDIR), THC FIA 726 LE (H.FID), NOx CLA-750 LE (Vac. CLD), CH4 GFA-720 LE, GC+FID
- Muestreador a volumen constante HORIBA CVS-Túnel de dilución CVS7400T con 4 venturis de flujo crítico de 2, 4, 8 y 16 m³/min. Túnel de dilución con sistema de muestreo DLS-7100 E
- Balanza gravimétrica para pesado de material particulado, Mettler Toledo UMX2
- Sistema de automatización HORIBA CDTCS5000 (*chasis dynamometer test control serie 5000*)
- Impinger, con frascos lavadores de gases (alcoholes, aldehídos y cetonas) y filtros selectivos de DNPH (aldehídos y cetonas)

Banco de análisis dilute y low emission

El banco de análisis HORIBA MEXA 7400LE, es utilizado para determinar la concentración de gases de escape "diluidos" muestreados en bolsas de tedlar, conforme a los procedimientos de muestreo de emisiones de escape especificados por el CFR Título 40 Parte 86 y las Directivas Europeas 70/220/CEE y posteriores, para la certificación de emisiones vehiculares.

Dicho banco está subdividido en dos: el ANR1 denominado "Dilute" empleado para el análisis de las emisiones de escape de vehículos disponibles actualmente en el mercado argentino, y el ANR2 o "Low emission", que dispone de rangos de medición sumamente bajos para el análisis de vehículos de muy bajas emisiones.

Marca: Horiba (Estados Unidos)

Modelo: MEXA 7400LE

Compuesto por:

Banco ANR1 (banco de análisis diesel/gasolina para bolsas sucias y modal diluido) compuesto por los siguientes analizadores HORIBA.

Analizador	Rangos	Modelo	Principio
CO Low	0~50, 200, 1.000, 5.000 ppm	AIA-721 A	NDIR
CO ₂	0~1,4, 16 % vol.	AIA-722	NDIR
THC	0~50, 200, 1.000, 5.000 ppm C	FIA 725 A	H.FID
NOx	0~10, 20, 100, 500 ppm	CLA-750A	Vac. CLD

Banco ANR2 (*low emission* sólo para medición de bolsas limpias) compuesto por los siguientes analizadores HORIBA

Analizador	Rangos	Modelo	Principio
CO (LE)	0~10, 50, 200, ppm	AIA-721 LE	NDIR
CO ₂	0~1,4 % vol.	AIA-722	NDIR
THC	0~10, 50, 200 ppm C	FIA 726 (LE)	H.FID
NOx	0~5, 20, 100 ppm	CLA-750 (LE)	Vac. CLD
CH ₄	0~5, 10, 50, 500 ppm	GFA-720 LE	GC+FID

Abreviatura de principios de funcionamiento de analizadores:

NDIR: Infrarrojo no dispersivo

H.FID: Ionización de llama, en caliente

CLD: Quimiluminiscencia

GC FID: Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama

Gases de calibración: Protocolo US EPA +/- 1% NIST trazable

United States Environmental Protection Agency (US EPA)

National Institute of Standard and Technology (NIST)

Curva de Calibrado: se realiza con el Horiba Gas Divider & Converter Checker GDC 703

B) Análisis de aldehídos y cetonas en HPLC SHIMADZU (detector UV-visible) en el Laboratorio Experimental de Tecnologías Sustentables (LETS) del Centro de Tecnologías de Uso del Agua (CTUA) del INA

Determinación de aldehídos y cetonas en emisiones vehiculares por formación de derivados de la 2,4 dinitrofenilhidrazina en cartuchos conteniendo el derivatizante. Se aplica a muestras de emisiones vehiculares en el rango de 0,8 a 15 µg/cartucho.

Descripción

Las muestras gaseosas de las emisiones producidas por la combustión de los automóviles pasan a través de cartuchos de sílica embebidos con 2,4 dinitrofenilhidrazina, por un periodo de tiempo determinado, dando como resultado la formación de derivados coloreados de los compuestos carbonílicos. Luego, los cartuchos son desorbidos con 5 mL de acetonitrilo e inyectados en el HPLC por fase reversa y detección UV a 365 nm.

Equipamiento

Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) (Figura 13). HPLC: marca SHIMADZU; bomba binaria, inyector automático y detector UV-visible.

En la **Tabla 5** se mencionan las condiciones operativas del HPLC y en la **Figura 14** se muestra el cromatograma.

RESULTADOS

Los resultados se presentan en la **Tabla 6**.

CONCLUSIONES

Con el uso de mezclas de 10 a 15% de etanol en nafta (con agregado de aditivos oxigenados) y contenido total de oxígeno entre 3,7 y 7,2 % p/p, las emisiones de aldehídos y cetonas (Figuras 15

Tabla 5. Condiciones operativas del HPLC

Columna	Columna Analítica: Shimadzu, 4,6 mm ID x 15 cm largo empaquetada con C18,5 µm de tamaño de partícula Guarda Columna: 4,6 mm ID x 2,0 cm de largo empaquetada con C18,5 µm de tamaño de partícula
Temperatura del Horno	30 °C
Detector	UV-Visible 365 nm
Volumen de Inyección	10 µm
Solvente A	Agua
Solvente B	AcN
Flujo	1 ml/min
Programa	40% A, 60% B: 0 hasta 4 minutos 100 %B a los 4 a 15 minutos (gradiente) 40 % A, 60 % B 15,1 minutos (gradiente) 40 % A, 60 % B 15,1 a 20 minutos (gradiente)



Figura 13. Cromatógrafo de alta eficiencia (HPLC). Laboratorio LETS-CTUA del INA

Tabla 6. Resultados obtenidos

	Composición del combustible mezcla de nafta y etanol		Emisiones de aldehídos y cetonas (mg/km)						
	Cantidad de oxígeno %p/p	Cantidad de etanol %v/v	Formaldehído	Acetaldehído	Acroleína + Acetona	Propionaldehído	Butiraldehído + Metilacetona	Benzaldehído	Total CHO (*) mg/Km
Ciclo de conducción conforme normativa (simulación de tránsito urbano)	02	C ₂ H ₅ OH	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₂ CHCHO + CH ₃ COCH ₃	CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO + CH ₃ COCH ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ CHO	.CHO
CEE MVEG ó NDEC (70/220/CE)	3,78	10,16	0,079	0,707	0,194	0,065	0,025	nd	1,07
Norma de Europa y de Argentina	5,27	10,09	0,16	1,26	0,116	0,031	nd	0,034	1,60
	7,17	15,60	0,132	1,33	0,072	0,069	0,006	0,031	1,64
FTP 75 US CFR 40 Parte 86 Norma de Estados Unidos y del Brasil	7,17	15,60	0,120	1,550	nd	nd	0,012	nd	1,68

(*) Total de aldehídos y cetonas (formaldehído + acetaldehído + acroleína + acetona + propionaldehído + crotonaldehído + N-butiraldehído + metilacetona + benzaldehído)
Identificado por compuestos CHO conforme Norma ABNT NBR12026 y estándares de emisión NBR PROCOMBE PLS y 6 del Brasil. De los compuestos contemplados por esta normativa, no se detectó crotonaldehído. Tampoco se detectaron otros aldehídos no contemplados por la normativa brasileña, así como isovaleraldehído, m-tolualdehído, o-tolualdehído, p-tolualdehído, 2,5-Dimetilbenzaldehído nd: no detectados

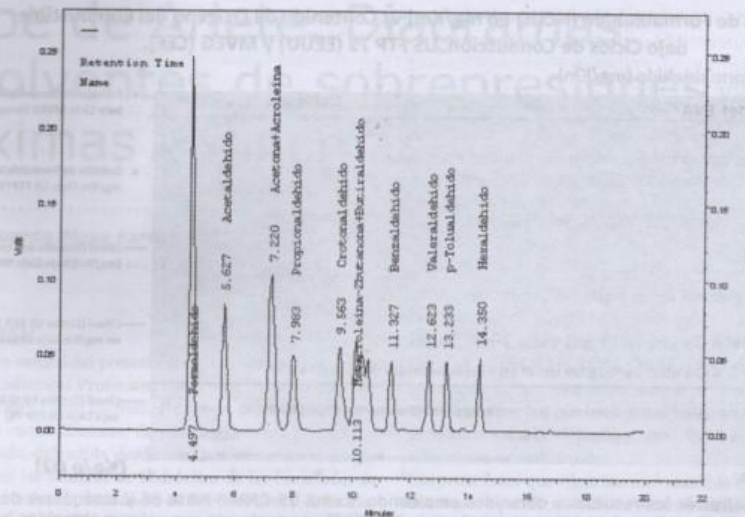


Figura 14. Cromatograma

Emisión de Aldehídos y Cetonas (.CHO en mg/Km) vs Contenido de O₂ (%p/p) del Combustible bajo Ciclos de Conducción US FTP 75 (EEUU) y MVEG (CEE)

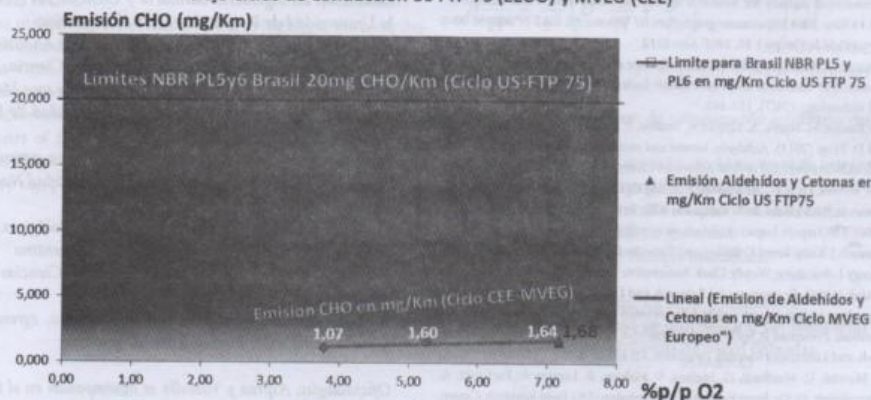


Figura 15. Análisis de los resultados obtenidos empleando Norma NBR y estándares de emisión PL5 y 6 de Brasil bajo ciclo US FTP75, en contraste con valores obtenidos bajo ciclo CEE-MVEG y Directivas Europeas 70/220/CEE aplicadas en Argentina

y 16) estuvieron muy por debajo de los límites máximos evaluados (estándares de emisión en mg/km de CHO conforme NBR PL5 y 6 de Brasil y de formaldehído conforme US Tier II y III de los Estados Unidos) estando en acuerdo con el tipo tecnología (EURO IV ó US Tier II Bin 5 equivalente) ensayada, calibrada para el uso de hasta 10% de etanol. Sin embargo, emisiones muy superiores, incluso por encima de los límites evaluados, son encontradas en motores de tecnologías inferiores (EURO I, EURO II y III) o que no están calibradas para el uso de etanol o con sistemas de postratamiento de escape deteriorados (catalizadores desactivados) propios de vehículos en uso^{2,3,4,5 y 6)} que componen gran parte de la flota circulante.

Las emisiones de formaldehído y acetaldehído, claramente se incrementan con el mayor contenido de oxígeno (Figuras 15 y 16) existiendo un marcado predominio cuantitativo del acetaldehído, dado que entre 65 a 90% de la masa total de carbonilos evaluada conforme a norma NBR 12026, correspondió a acetaldehído (Tabla 6).

Los valores obtenidos conforme a Directivas Europeas (70/220/CEE y posteriores) empleando ciclo de conducción CEE MVEG (adoptado por normas de Europa y Argentina) y Normas US EPA de los Estados Unidos (US CFR 40 parte 86) bajo ciclo de conducción USFTP75 (adoptado por normas de los Estados Unidos y Brasil) fueron similares para la tecnología evaluada.

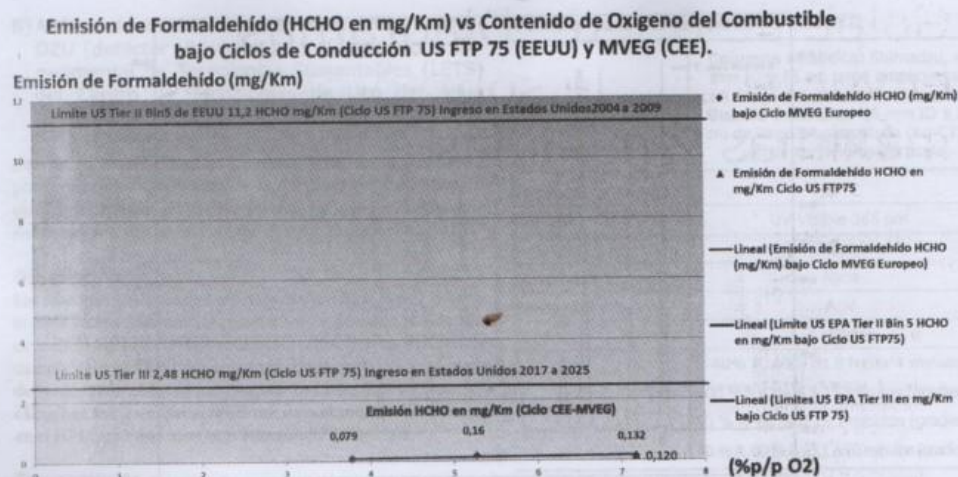


Figura 16. Análisis de los resultados obtenidos empleando Norma US CFR40 Parte 86 y estándares de emisión US Tier II Bin 5 y US Tier III de Estados Unidos bajo ciclo US FTP75, en contraste con valores obtenidos bajo ciclo CEE-MVEG y Directivas Europeas 70/220/CEE aplicadas en Argentina

BIBLIOGRAFÍA

- [1] International Agency for Research of Cancer IARC-OMS, Press Release N° 153 15 June 2004 <http://monographs.iarc.fr/> Volume 88: CAS N°000050-00-0 Formaldehído Grupo 1 88, 100F Año 2012.
- [2] Antunes, A.R., Ricardo, S.J. (2002). Influence of engine operating parameters on aldehyde emissions from an ethanol-fueled vehicle. *Combustion science and technology*, 174(7), 153-165.
- [3] Sasi Kumar, M. Nayek, A. Kumar, A. Tandon, P. Mondal, P. Vijay, U. D. Bhangale and D. Tyagi (2011). Aldehyde, ketone and methane emissions from motor vehicle exhaust: a critical review. *American Chemical Science Journal* 1(1): 1-27.
- [4] Ir. R. Verboek, Dr. Ir. R.E.M. Smokern (CE), Ing. G. Kadijk, Drs. A. Hensema, Ir. G.L.M. Passier, Ir. E.L.M. Rabé, Ir. B. Kampman (CE), Ir. I.J. Riemersma (Sidekick Projects) (2008). TNO report: Impact of biofuels on air pollutant emissions from road vehicles.
- [5] Kenneth J. Kelly, Brent K. Bailey, and Timothy C. Coburn. National Renewable Energy Laboratory, Wendy Clark Automotive Testing Laboratories, Inc. Peter Lissiak (1996). Environmental Research and Development Corp. Federal test procedure emissions test results from ethanol variable-fuel vehicle Chevrolet Lumina. Presented at Society for Automotive Engineers International Spring Fuels and Lubricants Meeting Dearborn, MI May 6-8.
- [6] G. Martini, U. Manfredi, G. Mellios, V. Mahieu, B. Larsen, A. Farfaletti, A. Krasenbrink, G. De Santi European Commission-DG Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability S. McArragher, N. Thompson, J. Baro, P. I. Zemroch, J. Rogerson, J. Farenback-Brateman, J. Canovas, I. Dijs, K. Rose, R. Bazzani CONCAWE, F. Boggio, A. Celasco, C. Cucchi, G.F. (Barry) Cahill EUCAR (2007). Effects of gasoline vapour pressure and ethanol content on evaporative emissions from modern cars. European Commission, Directorate-General Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, European Communities.

Sobre los autores:

Omar Oficialdeguy es Ingeniero en Construcciones, egresado

de la Universidad Tecnológica Nacional, Argentina, con Especialización en Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente de la Universidad de Buenos Aires (UBA) Argentina.

Horacio Asprea es Químico y Especialista en Análisis Clínicos y Biológicos. Posee, además, una Maestría en Ciencias otorgada por la Universidad de San Sebastián, España y una Maestría en Ambiente Humano, otorgada por la Universidad de Lomas de Zamora, Argentina.

Julio Eduardo Vassallo es Ingeniero Químico, egresado de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

Carlos E. Gómez es Licenciado en Ciencias Biológicas, egresado de la Universidad de Buenos Aires (UBA) Argentina

Valeria Rodríguez Salemi es Licenciada en Ciencias Ambientales, egresada de la UBA.

Bárbara Marión Gómez es Técnica Química, egresada de la Escuela Técnica 27, Buenos Aires, Argentina.

Oficialdeguy, Asprea y Vassallo se desempeñan en el Laboratorio de Control de Emisiones Gaseosas Vehiculares, Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable, Provincia de Buenos Aires, Argentina y pueden ser contactados en las direcciones electrónicas: <omofic@ina.gov.ar>, <hasprea@ina.gov.ar>


y <jvassallo@ina.gov.ar>, respectivamente

Rodríguez Salemi y Bárbara y Carlos Gómez, se desempeñan en el Instituto Nacional del Agua (INA) Argentina, y pueden ser contactados en las direcciones electrónicas:

<vsalemi@ina.gov.ar>, <bgomez@ina.gov.ar>

y <egomez@ina.gov.ar>, respectivamente.

SEGUINOS EN:

 https://twitter.com/AIDIS_ARGENTINA

