

Sección VI

**Orientación/directrices por categorías de fuentes:
Categorías de fuentes de la Parte III del Anexo C**

**Categoría de fuentes (h) de la Parte III:
Vehículos de motor, en particular los que utilizan
gasolina con plomo como combustible**

Índice

| | |
|---|---|
| Lista de tablas | i |
| VI.H Vehículos de motor, en particular los que utilizan gasolina con plomo como combustible | 1 |
| 1. Introducción..... | 1 |
| 1.1 Descripción del proceso | 1 |
| 1.2 Combustibles, tipos de motores y emisiones | 1 |
| 2. Formación y liberación de PCDD y PCDF..... | 2 |
| 2.1 Estudios sobre emisiones de PCDD y PCDF | 2 |
| 2.2 Resumen de conclusiones..... | 4 |
| 3. Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales | 4 |
| 4. Normativas para reducir las emisiones de PCDD y PCDF..... | 5 |
| Referencias | 5 |

Lista de tablas

| | |
|---|---|
| Tabla 1. Emisiones de PCDD y PCDF de vehículos de motor | 2 |
|---|---|

VI.H Vehículos de motor, en particular los que utilizan gasolina con plomo como combustible

Resumen

Los principales combustibles que se utilizan en los vehículos de motor son la gasolina y el diesel. El gas licuado de petróleo, el combustible a base de aceite vegetal y otros biocarburos, además de las mezclas de alcohol y petróleo, están adquiriendo importancia.

Se ha detectado la presencia de PCDD y PCDF en las emisiones provenientes de los vehículos de motor que utilizan gasolina o diesel. Las concentraciones más altas que se han identificado en las emisiones de los vehículos que funcionan con gasolina con plomo se deben a la presencia de fuentes de cloro y bromo en forma de aditivo de limpieza (scavenger) en el combustible.

Pueden considerarse los siguientes combustibles como alternativas a la gasolina con plomo: gasolina sin plomo (de preferencia con catalizador), diesel (de preferencia con catalizador de oxidación diesel y filtro de partículas), gas licuado de petróleo, gas natural comprimido, gas propano / butano, combustibles de biomasa y mezclas de alcohol y petróleo.

Entre las mejores técnicas disponibles se cuenta la prohibición de los aditivos de limpieza halogenados y el equipamiento de los vehículos con un catalizador de oxidación o un filtro de partículas.

No hay datos de mediciones de combustibles de biomasa, mezclas de alcohol y petróleo o gas licuado de petróleo. Tampoco los hay para los motores de dos tiempos.

1. Introducción

1.1 Descripción del proceso

Para los vehículos de motor, la descripción del proceso es relativamente sencilla. El motor de gasolina obtiene su energía de la explosión de una mezcla de aire y gasolina, mientras que en el motor diesel el combustible se quema en lugar de explotar. Al encenderse, la mezcla de aire y combustible se expande rápidamente dentro de un cilindro, forzando un pistón desde la parte superior del cilindro a la inferior. Una vez emitido, el gas de escape se disuelve unas mil veces aproximadamente durante los primeros segundos y se enfría a gran velocidad (DEH, 2004).

1.2 Combustibles, tipos de motores y emisiones

Los principales combustibles que se utilizan en los vehículos de motor son gasolina, diesel y gas licuado de petróleo. La mayoría de los motores de combustión interna de gasolina que se usan hoy en día en automóviles, camionetas, motocicletas y otros vehículos son de cuatro tiempos. Como en muchos procesos de combustión, los motores de combustión interna generan dibenzoparadióxinas policloradas (PCDD) y dibenzofuranos policlorados (PCDF) como subproductos no deseados (UNEP, 2005).

La mayor parte de los motores que se usan hoy en día en barcos, motos de agua, ciclomotores, motocicletas pequeñas, mototriciclos, segadoras de césped, motosierras y otros vehículos y artefactos, son de dos tiempos. Estos motores funcionan con el mismo ciclo termodinámico de combustión que el motor de cuatro tiempos. Sin embargo, funcionan con sólo dos carreras, es decir la carrera combinada de escape y admisión y la de compresión, encendido y combustión. La diferencia más notable respecto del motor de cuatro tiempos consiste en que se realizan todas las carreras en una sola revolución completa del cigüeñal. Por lo general, la lubricación se realiza por medio de aceite que se añade al combustible. Por consiguiente, en comparación con los motores de cuatro tiempos, pueden liberarse cantidades superiores de contaminantes y la eficiencia puede ser menor. No obstante, la

sencillez y bajo costo de producción del motor de dos tiempos lo hace ideal para las aplicaciones de pequeña escala.

Los motores diesel se usan en camiones de gran tonelaje, camionetas, automóviles de pasajeros, maquinaria de construcción pesada, barcos, generadores, bombas y equipo agrícola, incluidos los tractores y demás maquinaria. Generalmente usan diesel (combustible ligero) y un ciclo de cuatro carreras. Para el encendido se usa la compresión en lugar de una chispa. Se introduce aire en el cilindro y se comprime. El combustible diesel se agrega a alta presión, y se quema. De ahí que el uso de combustible sea más eficiente y se produzcan menos emisiones específicas. Sin embargo, se asocia la emisión de partículas en forma de hollín al funcionamiento de motores diesel a causa de la combustión incompleta, en especial durante el arranque, el calentamiento y los cambios de carga. Se sabe con certeza que las emisiones de partículas provenientes de estos motores contienen altas concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Desde que se detectaron PCDD y PCDF por primera vez en lubricantes de motor usados (Ballschmiter *et al.*, 1986), se ha acumulado evidencia de que estas sustancias se forman y emiten por el proceso de combustión de los motores de gasolina y diesel. La combustión incompleta y la presencia de cloro en el combustible, el lubricante y el aire producen PCDD y PCDF, sustancias químicas del Anexo C del Convenio de Estocolmo (Marklund *et al.*, 1987, 1990; Schwind *et al.*, 1991; Hutzinger *et al.*, 1992; Gullett and Ryan, 1997). En el caso de los motores de gasolina el aire es el único vector de liberación importante de PCDD y PCDF, mientras que los motores diesel generan cantidades considerables de sedimentos (hollín). Sin embargo, no hay datos de mediciones de las concentraciones de PCDD y PCDF en hollín de diesel (UNEP, 2005).

2. Formación y liberación de PCDD y PCDF

2.1 Estudios sobre emisiones de PCDD y PCDF

Varios estudios europeos y uno estadounidense evaluaron las emisiones de PCDD y PCDF de los vehículos, midiendo su presencia en el aire de los túneles. Este método tiene la ventaja de que permite el muestreo aleatorio de gran número de automóviles, con gran diversidad en cuanto a años de antigüedad y grado de mantenimiento. La desventaja radica en que depende de mediciones indirectas, que pueden introducir incertidumbres desconocidas y dificultar la interpretación de las conclusiones. Se ha planteado la inquietud de que, en los estudios en túneles, las partículas resuspendidas y los PCDD y PCDF adsorbidos que se han ido acumulando podrían arrojar mediciones exageradas de las emisiones. Por ello, este método no se ha considerado apropiado, y los resultados de estos estudios no se analizan en detalle en la compilación de estas directrices. Para más información, remitimos a las publicaciones sobre estudios del aire en túneles y aire ambiental que figuran al final de esta sección.

El primer estudio sobre emisiones de tubo de escape fue llevado a cabo por Marklund *et al.* en 1987, en automóviles suecos. Desde entonces se han realizado varios estudios ya sea en motores en marcha (en automóviles de pasajeros o camiones), en dinamómetros de motor de banco o de chasis. Se han probado diferentes combustibles en condiciones diversas (simulando distintas situaciones de tráfico o distintas cargas). Los resultados de los estudios que registran emisiones basadas en el consumo de combustible se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Emisiones de PCDD y PCDF de vehículos de motor

| Combustible | Tipo de vehículo | Emisión (pg EQT/L) | Referencia |
|------------------------------------|---|--------------------|-------------------------------|
| Gasolina sin plomo, cuatro tiempos | Automóvil de pasajeros, viejo: antes del silenciador / en el tubo de escape | 60/10 | Marklund <i>et al.</i> , 1990 |
| | Automóvil de pasajeros, nuevo: antes del silenciador / en el tubo de escape | 21/23 | Marklund <i>et al.</i> , 1990 |

| Combustible | Tipo de vehículo | Emisión (pg EQT/L) | Referencia |
|--|--|--------------------|-------------------------------|
| | Automóvil de pasajeros | 0.55–1.66 | Schwind <i>et al.</i> , 1991 |
| Diesel | Camión | 291 | Geueke <i>et al.</i> , 1999 |
| | Vehículos pesados | 29.3–47.7 | Gullett and Ryan, 1997 |
| | Automóvil de pasajeros | 2–141 | Schwind <i>et al.</i> , 1991 |
| | Camión | 4–88 | Schwind <i>et al.</i> , 1991 |
| | Sin información | 0.5, 0.6, 2.0 | Kim <i>et al.</i> , 2003 |
| | Camión | 1.20–103 | Government of Japan, 2003 |
| | Automóvil de pasajeros | 1.47–121 | Government of Japan, 2003 |
| | Automóvil de pasajeros (cloro: 12, 131, 259 ppm) | 3–49 | Dyke, 2005 |
| Gasolina sin plomo, cuatro tiempos | Auto de pasajeros, antiguo y nuevo: antes del silenciador o en tubo de escape. | 3.5 | Marklund <i>et al.</i> , 1990 |
| | Automóvil de pasajeros | 5–22 | Schwind <i>et al.</i> , 1991 |
| | Camión | 0.42, 0.99 | Government of Japan, 2003 |
| | Automóvil de pasajeros | 0.34–16.42 | Government of Japan, 2003 |
| Gasolina sin plomo con catalizador, cuatro tiempos | Automóvil de pasajeros | 2–3 | Schwind <i>et al.</i> , 1991 |

En 1994, Hagenmaier y colaboradores analizaron las emisiones de un autobús con motor diesel (Hagenmaier 1994; Hagenmaier *et al.*, 1995). Las concentraciones de PCDD y PCDF se encontraban cerca de 1 pg/L para congéneres individuales 2, 3, 7, 8-substituidos, dando un EQT-I de 0,01 ng EQT-I/L. Así, pues, los resultados de 1994 fueron mucho más bajos que los resultados obtenidos en 1990 (Hagenmaier *et al.*, 1990). Mientras que en 1990 las dibenzoparadioxinas (PXDD) y dibenzofuranos polihalogenados (PXDF) (X = Br, Cl) pudieron ser cuantificados, las emisiones de 1994 no contenían PXDD y PXDF detectables. Igualmente, las concentraciones de PCDD y PCDF estaban por debajo del límite de cuantificación en un extracto obtenido de un vehículo de gasolina (Hagenmaier *et al.*, 1995). Estos resultados indican que con la prohibición del uso de aditivos de limpieza halogenados (en Alemania: véase BImSchV, 1992), se eliminó la fuente principal de PCDD y PCDF (y PXDD y PXDF). Los resultados también demostraron que había contaminación cruzada ya que se utilizaban los mismos tanques para transportar diesel y gasolinas con y sin plomo. En un programa de prueba para determinar la emisión de PCDD y PCDF y bifenilos policlorados (PCB) de motores diesel de combustión interna, en algunas pruebas se detectó PCB en niveles de 3,6 hasta 8,0 pg EQT-OMS/L, cifras bajas en comparación con los niveles de dioxina (Dyke, 2005). Puede haber habido algún efecto no controlado debido al acondicionamiento insuficiente del motor, que habrá influido en las primeras pruebas.

2.2 Resumen de conclusiones

La documentación que ilustra los resultados de los estudios europeos, japoneses (ver también Miyabara *et al.*, 1999), coreanos y estadounidenses evidencia que:

- Las emisiones de PCDD y PCDF de vehículos que queman combustibles sin plomo son más bajas que las de vehículos que utilizan gasolina con plomo.
- Las emisiones más altas de vehículos que utilizan combustibles con plomo se deben a la presencia de aditivos de limpieza bromados que se agregan al combustible.
- Los automóviles equipados con catalizadores, que utilizan gasolina sin plomo, son los que tienen las emisiones más bajas.
- Las escasas pruebas realizadas muestran que los catalizadores de oxidación para vehículos de diesel son efectivos a la hora de reducir las emisiones de PCDD y PCDF.
- Los filtros de partículas para diesel logran reducir las emisiones de PCDD y PCDF de los vehículos que utilizan este combustible.
- Los vehículos que utilizan diesel tienen emisiones más bajas que los que usan gasolinas con plomo, y un poco más altas que los que utilizan gasolina sin plomo, equipados con convertidores catalíticos.
- El uso de lubricantes de motor bajos en cloro (en los experimentos con diesel) no generó emisiones de PCDD y PCDF más bajas.

No está clara la incidencia de la edad de los vehículos. Marklund *et al.* (1990) observaron emisiones más altas en vehículos más antiguos, mientras que el estudio alemán (Schwind *et al.*, 1991; Hutzinger *et al.*, 1992) no registró ninguna incidencia.

No existen datos de mediciones sobre los siguientes tipos de motores de vehículos:

- Motores de dos tiempos
- Motores que utilizan gas licuado de petróleo
- Motores que utilizan mezclas de alcohol y petróleo
- Motores que utilizan biocarburantes (colza, etc.)

3. Mejores técnicas disponibles y mejores prácticas ambientales

Entre las mejores técnicas disponibles para reducir las emisiones de PCDD y PCDF de los vehículos de motor podemos mencionar:

- Prohibición de los aditivos de limpieza halogenados
- Prohibición del uso de gasolina con plomo
- Instalación de catalizadores de oxidación para diesel, filtros de partículas y convertidores catalíticos
- Alternativas a los motores a gasolina (electricidad, luz solar y pilas de combustible)

Entre las mejores prácticas ambientales podemos mencionar:

- Fomentar medidas de prevención, como una mayor eficiencia del combustible. Promover formas de transporte alternativas, como la bicicleta, el tren u otros medios de transporte público.
- Separar los tanques de transporte según el combustible (por ejemplo, no transportar gasolina con plomo que contenga aditivos halogenados en tanques que se usen para el transporte de diesel o gasolina sin plomo).

- Prohibir el uso de gasolina con plomo.
- Promover el uso de vehículos de bajo consumo de combustible.
- Educar para determinar en qué condiciones de manejo se generan y liberan niveles más bajos de contaminantes.
- Mantener el vehículo en buen estado.

4. Normativas para reducir las emisiones de PCDD y PCDF

En Japón, la Ley de medidas especiales sobre dioxinas (promulgada en 1999) regula las concentraciones de emisiones de PCDD y PCDF de fuentes específicas, con exclusión de las emisiones de gases de los vehículos de motor. En cuanto al combustible de vehículos de motor, se logró obtener gasolina libre de plomo al 100% en la década de 1980, y se prohibieron las ventas de gasolina con plomo en virtud de la ley sobre plomo, benceno y sulfuro. En el área metropolitana de Tokio los vehículos diesel deben contar con filtros de partículas.

En Alemania, la normativa N°19 BImSchV prohíbe el uso de aditivos de limpieza halogenados en los vehículos de motor como medida para reducir las emisiones de PCDD y PCDF de los motores que usan gasolina con plomo como carburante (BImSchV, 1992).

Referencias

Ballschmiter K., Buchert H., Niemczyk R., Munder A. and Swerev M. 1986. "Automobile Exhausts versus Municipal Waste Incineration as Sources of the Polychlorodibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the Environment." *Chemosphere* 15:901–915.

BImSchV. 1992. *19. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes vom 24.07.1992 (Verordnung über Chlor- und Bromverbindungen als Kraftstoffzusatz - 19. BImSchV)*. Bundesgesetzblatt Teil 1, Jahrgang 1992, 75 (Ordinance on ban of halogenated scavengers, Germany).

DEH (Department of the Environment and Heritage, Australia). 2004. *Dioxins Emissions from Motor Vehicles in Australia*. Technical Report No. 2, National Dioxins Programme. Australian Government, Department of the Environment and Heritage.

Dyke P.H., Sutton M. 2005. "The Effect of Lubricating Oil on Diesel Engine PCDD/F and PCB Emissions." *Organohalogen Compd.* 67:2189–2191.

Dyke P.H., Sutton M., Wood D. 2006. Study on the effect of chlorine in lubricating oil on emissions of PCDD/F from a diesel engine. *Organohalogen Compd* 68.

Geueke K.-J., Gessner A., Quass U., Bröker G. and Hiester E. 1999. "PCDD/F Emissions from Heavy Duty Vehicle Diesel Engines." *Chemosphere* 38:2791–2806.

Government of Japan. 2003. *Inventory of PCDDs/DFs Emissions*. Government of Japan, Ministry of the Environment. www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html.

Gullett B. and Ryan J.V. 1997. "On-Road Sampling of Diesel Engine Emissions of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran." *Organohalogen Compd.* 32:451–456.

Hagenmaier H. 1994. "Contributions of Diesel-Powered Vehicles and Wood Burning to Overall PCDD/PCDF Emissions." *Organohalogen Compd.* 20:267–270.

Hagenmaier H., Dawidowsky N., Weberuss U., Hutzinger O., Schwind K.-H., Thoma H., Essers U., Buhler B. and Greiner R. 1990. "Emission of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion Engines." *Organohalogen Compd.* 2:329–334.

Hagenmaier H., Krauss P., Vatter J. and Walczok M. 1995. "Eintrag und Verbleib von PCDD/PCDF: Bedeutung der Einträge durch Automobilabgase und Holzfeuerungen." *Organohalogen Compd.* 22:49–54.

- Hutzinger, O., Hagenmaier H., Essers U., Bessy E., Schwind K.-H., Thoma H., Dawidowsky N., Weberuss U., Betz U., Bühler U. and Greiner R. 1992. "Untersuchungen zur Emission halogener Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen." GSF-Forschungszentrum, Munich, Germany.
- Kim K.-S., Hong K.-H., Ko Y.-H., Yoon K.-D. and Kim M.-G. 2003. "Emission Characteristics of PCDD/Fs in Diesel Engine with Variable Load Rate." *Chemosphere* 53:601–607.
- Larsen S., Brevik E.M. and Oehme M. 1990. Emission Factors of PCDD and PCDF for Road Vehicles Obtained by Tunnel Experiment. " *Organohalogen Compd.* 1:453-456.
- Marklund S., Andersson R., Tysklind M., Rappe C., Egeback K.E., Bjorkman E. and Grigoriadis V. 1990. "Emissions of PCDDs and PCDFs in Gasoline and Diesel Fueled Cars." *Chemosphere* 20:553–561.
- Marklund S., Rappe C., Tysklind M. and Egeback K. 1987. "Identification of Polychlorinated Dibenzofurans and Dioxins in Exhausts from Cars Run on Leaded Gasoline." *Chemosphere* 16:29–36.
- Miyabara Y., Hashimoto S., Sagai M. and Morita M. 1999. "PCDDs and PCDFs in Vehicle Exhaust Particles in Japan." *Chemosphere* 39:143–150.
- Oehme M., Larsen S. and Brevik E.M. 1991. "Emission Factors of PCDD/CDF for Road Vehicles Obtained by a Tunnel Experiment." *Chemosphere* 23:1699–1708.
- Rappe C., Kjeller L.O., Bruckmann P. and Hackhe K.H. 1988. "Identification and Quantification of PCDD/CDFs in Urban Air." *Chemosphere* 17:3–20.
- Wevers M., De Fre R. and Rymen T. 1992. "Dioxins and Dibenzofurans in Tunnel Air." *Organohalogen Compd.* 9:321–324.
- Schwind K.-H., Thoma H., Hutzinger O., Dawidowsky N., Weberuss U., Hagenmaier H., Bühler U., Greiner R., Essers U. and Bessey E. 1991. "Emission halogener Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen." *UWSF-Z Umweltchem. Oekotox* 3:291–298.
- UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases*. Edition 2.1. UNEP, Geneva.