

ESTIMACIÓN DE EMISIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN CARPINTERÍAS Y CARROCERÍAS

M. A. García-Zárate^{1,3}, E. Rivera-Garibaldi², Ma. Monserrat Cazarez-Alvarado³, Yanet Gatica Miranda³, Ramón Magdaleno Roman³, Enrique Lugardo Díaz Carbajal³, Rogelio López Ortiz³

¹CICESE/División de Física Aplicada; Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada B.C. 22860, ²Sistemas y Servicios Ambientales S.A. de C.V. (SISA), Av. Pirules 735, Fracc Valle Verde, Ensenada, B C 22389, ³Instituto Tecnológico de Ensenada, Blvd. Tecnológico No. 150 Col. Ex-Ejido Chapultepec 22780.

Resumen: Se realiza un estudio para estimar las emisiones a la atmosfera de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs), que producen las carpinterías y carrocerías de la ciudad de Mexicali B.C. Este tipo de empresas utilizan cantidades considerables de selladores, pinturas, tintes y solventes que durante su aplicación liberan cantidades considerables de Tolueno y Bensenol que están dentro de los primeros diez compuestos orgánicos más reactivos. Los COV's en presencia de radiación solar, reaccionan foto químicamente produciendo un átomo libre de oxígeno. Este átomo puede adicionarse a una molécula de oxígeno y formar una molécula de ozono. Por lo que se dice que los COV's son precursores del ozono troposférico que contribuye a la formación de gases responsables del efecto invernadero o cambio climático global.

El presente estudio forma parte de un proyecto binacional México – Estados Unidos para mejorar la calidad del aire en la frontera. La metodología utilizada es la aprobada por las agencia EPA de los Estados Unidos (Agencia de Protección Ambiental) y las concentraciones de los contaminantes fueron determinadas por cromatografía de gases.

La primera parte de este trabajo presentan las fuentes de emisión monitoreadas, la segunda parte describe los métodos de monitoreo y análisis utilizados y finalmente se presentan los resultados obtenidos.

1. Introducción.

En las ultimas décadas se a dado una mayor importancia en lo que se refiere al cuidado del medio ambiente es por esto la necesidad de trabajar en conjunto con las dependencias Gubernamental como las organizaciones no gubernamentales en apoyar en la elaborar una legislaciones aplicable para COV's.

Estos compuestos al entrar en contacto con otros contaminantes participan en la formación de contaminantes secundarios como el ozono, el cual puedes presentar riesgo a la salud del ser humano. Los registros existentes para la ciudad de Mexicali, confirman que en algunos días del año, se rebasan los niveles máximos permisibles de ozono establecidos en la normatividad nacional (Hasta 0.11 ppm en 1 hora). Se han registrado niveles de hasta 0,19 ppm en los años de 1997 y 1981.

El presente estudio tiene como finalidad conocer la situación real respecto a la contaminación provocada por los COV's y determinar los factores de emisión para las principales actividades comerciales de la ciudad de Mexicali Baja California, para lo cual se revisara la normatividad en este campo para sustentar las medidas de regulación de compuestos orgánicos volátiles originados por el uso de disolventes en las actividades como carrocerías y carpinteros para lo cual se pretende definir los mecanismos para el cumplimiento de estos a través de la información recabada como de la obtenida en estudios anteriores, esto permitirá valorar la normatividad en este campo, para sustentar las medidas de regulación de COV's. Es importante definir los límites máximos de emisión y los mecanismos para su cumplimiento a través de la SPA del Estado de Baja California.

2. Objetivos

Identificar las instalaciones en las cuales se desarrollan actividades comerciales, que tienen repercusiones sobre las emisiones de COV's que afectan la calidad del aire e identificar los sistemas de control y su eficacia en la reducción de emisiones.

Del mismo modo establecer la cantidad de compuestos orgánicos volátiles liberados con relación a la masa de disolventes orgánicos utilizados en las instalaciones, en condiciones de funcionamiento normal.

Servicios

- Servicios de reparación y pintado de automóviles (CARR= Carrocerías).
- Fabricación y acabado de muebles para el hogar (CARP = Carpinterías).

Se pretende obtener factores de consumo de disolventes por año y valores de emisión total, con la finalidad de establecer las bases de una normatividad estatal, estableciendo medidas para la prevención y mecanismos de reducción aplicables en las fuentes fijas de generación de compuestos orgánicos volátiles de la ciudad de Mexicali B.C., dos fuentes de área del sector comercial (CARP y CARR).

La metodología utilizada para calcular los factores de emisión está en base al AP-42, publicado por la agencia de protección ambiental EPA de los Estados Unidos.

Para lo cual se utilizó el muestreo por medio de bolsas Tedlar. La razón de flujo de la bomba de muestreo, se determina en función de los diferentes tipos de flujo requeridos dependiendo del tipo de contaminantes que es de interés muestrear. Esto en base a los estudios realizados por los métodos analíticos de NIOSH (National Institute for occupational Safety and Health), EPA y OSHA (Occupational Safety and Health Administration). La muestra debe tomarse a la misma velocidad en que son transmitidos los contaminantes por el ducto de muestreo.

El método 18 de EPA, se utiliza para determinar, por medio de cromatografía de gases (GC, en inglés), los Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC en inglés) emitidos por fuentes (Cualquier punto o fuente que emita sólidos, líquidos o gases al aire. El número de análisis requeridos para que una muestra sea representativa de un proceso es de al menos 10¹⁴).

La cromatografía de gases y en particular el método 18 de la EPA, se seleccionó por las siguientes razones:

- Es el método utilizado en México para la determinación de COV's en fuentes de área por la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS, NOM-010-STPS-1999)15.

3. Resultados

Los Factores de Emisión ^{5, 6, 7 y 8}, se clasifican normalmente en dos tipos:

- Factores de emisión basados en procesos. Establecen una relación entre la cantidad de contaminante emitido y una unidad de actividad del proceso (Ej. cantidad de producto elaborado, horas de operación, área superficial, cantidad de combustibles quemado, etc.).
- Factores de emisión basados en censos. Establecen una relación entre la cantidad de contaminante emitido con información obtenida en censos (Ej. población, número de empleados, ingreso *per cápita*, etc.).

$$TEM = R \times FE \times [1 - (ER / 100)]$$

TEM = Tasa de Emisión Promedio

Donde R = Tasa de actividad

FE = Factor de emisión sin dispositivo de control

ER = Eficiencia total de la reducción de la emisión, %.

La estimación de los factores de emisión, se realizó en base a los análisis de cromatografía de gases realizados en el proyecto, se tomaron los datos de velocidad del fluido, temperatura, humedad relativa y flujo. De los análisis realizados en el proyecto, se determinaron las concentraciones de COV's (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y o-m-p Xileno = BTEX).

El número de fuentes fijas monitoreadas para calcular el factor de emisión de cada uno de los procesos, se muestra en la tabla 1.

Proceso:	Número de fuentes muestreadas
Fabricación y acabado de muebles para el hogar (Carpinterías = CARP)	10
Solventes requeridos para preparar la superficie (Carrocerías = CARR)	13

Tabla 1

Tasa de actividad (R)

En los procesos industriales, los datos de actividad (R), están asociados por lo general al consumo de disolventes orgánicos utilizados en los procesos o a la producción obtenida. En otros casos como en los servicios, puede asociarse a la cantidad del volumen de litros servidos por día, etc.

Con los datos proporcionados por las empresas en cuanto a la tasa de actividad asociada y los análisis por cromatografía de gases, se puede determinar el factor de emisión asociado a una fuente fija.

En la tabla 2, se presenta un resumen de estos elementos

Área del ducto en m ² (A)	Flujo en m ³ /hr (Q)	Peso en mg	Volumen en m ³	Velocidad en m/hr	Concentración en mg/m ³ (Ce)	Consumo o tasa de actividad (R)	Emisión de COV's en Kg/hr (TEM)	Factor de emisión (FE)
--------------------------------------	---------------------------------	------------	---------------------------	-------------------	---	---------------------------------	---------------------------------	------------------------

Tabla 2. Resumen de datos obtenidos de la fuente: Estudios isocinéticos, cromatografía de gases y tasa de actividad

Consideraciones para el cálculo de los factores de emisión en el sector de Carrocerías y Carpinterías se considera la operación de aplicación de recubrimientos como pintura, laca, barniz, uso de solvente en superficies diversas con fines decorativos o de protección. Estos incluyen diferentes etapas en su uso y aplicación para una amplia gama de productos como muebles, automóviles, maquinaria, madera, artículos y accesorios diversos.

En pintado de carrocerías se consideran las emisiones que se generan durante la reparación, las cuales pueden incluir pintado, reparación y restauración de carrocerías de automóviles. Es importante resaltar que el recubrimiento de vehículos nuevos no está incluido en este estudio.

Recubrimiento de superficies de madera se refiere a la aplicación de recubrimientos tales como pintura, barniz, laca, etc. y el uso de solventes y limpiadores en las superficies que se preparan en el artículo a pintar. En ambos casos los solventes líquidos, se utilizan para remoción de grasa, aceite, ceras, depósitos de carbón u óxidos en superficies.

El número de fuentes monitoreadas para calcular el factor de emisión, se seleccionaron aleatoriamente en la ciudad de Mexicali y a las muestras tomadas se les determino las concentraciones de COV's (BTEX).

Un factor de emisión es un valor que trata de relacionar la cantidad de un contaminante liberado a la atmósfera con una actividad asociada a la emisión de ese contaminante. El factor se expresa normalmente como el peso del contaminante dividido por una unidad de consumo, volumen, distancia o duración de la actividad emisora del mismo. Los factores de emisión generalmente dependen de una serie de parámetros como la actividad o proceso y de la tecnología.

Estos factores permiten la estimación de la emisión en base a indicadores de actividad, que son parámetros relacionados con la emisión. Las emisiones se determinan por dos procesos: vapores al aplicar la pintura y derrame de los solventes.

El factor fue determinado en base al consumo de solventes y productos utilizados por estos sectores y los resultados analíticos por cromatografía de gases (método 18 de EPA) encontrados en el aire muestreado (Ce). Para este estudio se asume que no hay derrames en las áreas de trabajo y que las muestras se tomaron entre 28 – 32 °C temperatura ambiente.

Para calcular el factor de emisión, se utilizó la ecuación:

$$FE = TEM / R$$

Donde:

FE= Factor de emisión

TEM= Tasa de Emisión Promedio

R= Tasa de actividad

Para calcular la tasa de emisión promedio se utiliza la ecuación:

$$TEM = Ce \times Q \quad TEM = (kg / m^3)(m / hr \times m^2)$$

Donde:

Ce = Concentración de COV's en la muestra $Ce = \mu g / ml$

Q = Flujo de los gases emitidos por la fuente, se calcula por medio de la ecuación $Q = V \times A$

Donde:

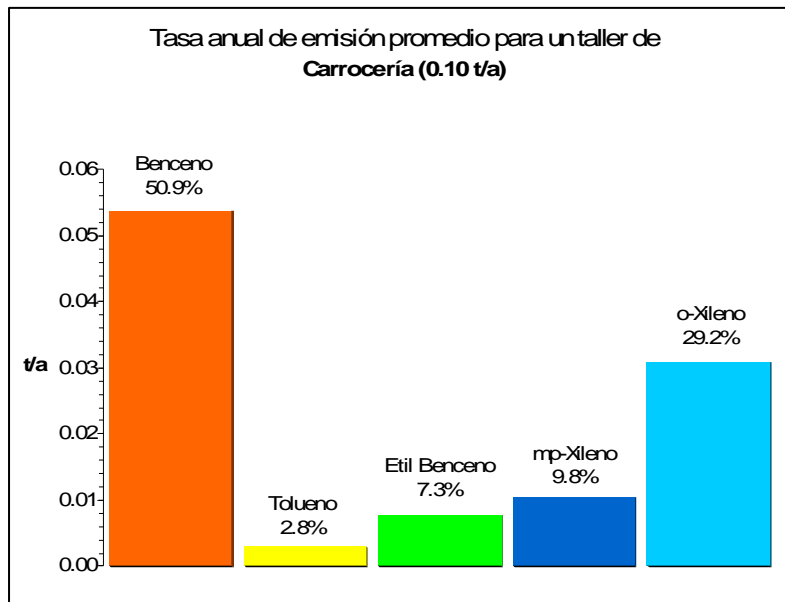
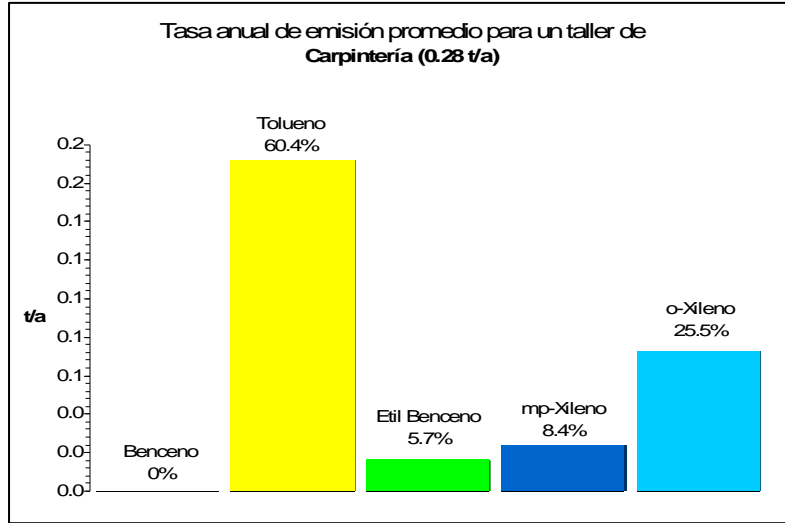
V= Velocidad promedio de los gases de salida en la fuente $V = m / hr$

A= Área de sección transversal del ducto de la fuente $A = m^2$

Para el caso de las emisiones de carpinterías y carrocerías, el área de emisión es la superficie que se está reparando. La experiencia de los trabajadores de ambos sectores, nos indica que el área la determina el diámetro de la boquilla de aspersión y la presión del compresor. Para el presente estudio, se encontró que las pistolas más utilizadas, generan un diámetro de 22.86 cm (9 pulgadas), definiendo un área de cobertura de 2 o 3 veces el diámetro de aspersión, en función de la actividad:

Tasas anuales de emisión promedio en t/a de Mexicali que se resumen en las siguientes gráficas.

Servicios



Los factores de emisión para los principales procesos de servicios en la ciudad de Mexicali, se muestran en las siguientes tablas. Cada fuente tiene asociado un código (SCC). La calidad de los datos obtenidos y la representatividad de las fuentes de cada proceso, definen el tipo de factor de emisión calculado (FE), los criterios están en base a los códigos de EPA.

Servicios

Servicios	Código de clasificación de fuentes de emisión	Factor de emisión (FE)	Tipo de factor en base a la clasificación de EPA*	Calidad de los datos en base a la clasificación de EPA**
Fabricación y acabado de muebles para el hogar (Carpinterías) * Se asume consumo por encuesta * Temperatura promedio del muestreo 28 - 34°C * Se consideran los COV's básicos (BTEX) en fase de vapor * Fuente no controlada	MX2401015000	32.37E-2 Kg/L	D	B * Desviación estándar indica alta variabilidad de los datos. * X = 0.20 * S = 0.60 * CV = 3

Solventes requeridos para preparar la superficie (Carrocerías)					
* Reconstrucción y recubrimiento de automóviles, incluye: Laca, Esmalte, Pintura solvente, Thinner, Bondo, Poliuretano, Uretano, Residuos, * Se asume consumo por encuesta * Temperatura promedio del muestreo 28 - 34°C * Se consideran los COV's básicos (BTEX) en fase de vapor * Fuente no controlada	MX2401005000	13.95E-2 Kg/L	D	B	* Desviación estándar indica alta variabilidad de los datos. * X = 0.09 * S = 0.14 * CV = 1.5

*X = Media aritmética S= Desviación estándar CV=Coefficiente de variabilidad, cuando ≤ 1 baja variabilidad, ≥ 1 alta variabilidad

El tipo de factor y calidad, depende los siguientes parámetros:

- Número de fuentes, representativas de un número significativo de establecimientos
- Que sean escogidas aleatoriamente
- La calidad de los datos y su variabilidad
- Análisis químico y estudio isocinéticos se realicen por una metodología conocida.
- Grado de variabilidad de los datos. Si el coeficiente de variabilidad es < 1 se considera baja variabilidad, > 1 indica alta variabilidad.
- Que las fuentes sean representativas de los procesos seleccionados

5. Conclusiones

1. Se permitió conformar un grupo de trabajo con personal de instituciones académicas y gubernamentales, que pueden conjugar esfuerzos para contribuir a la solución de problemas ambientales.
2. Los resultados obtenidos confirman que la contaminación por COV's en la ciudad de Mexicali, en los servicios se determinó que la contribución más relevante se encuentra en los siguientes sectores:
Servicios:
 - a. Fabricación y acabado de muebles para el hogar (Carpinterías)
 - b. Solventes requeridos para preparar la superficie (Carrocerías)
3. Las fuentes fijas de los procesos se tienen la tasa anual de emisión promedio más alta, depende del proceso asociado. Para los procesos estudiados podemos concluir que el contaminante predominante es de para CAR.- Tolueno 0.17 t/a ~ 60.4% y CARR.- Benceno 0.05 t/a ~ 50.9%
4. En el presente trabajo, se calcularon 2 factores de emisión. Estos últimos, aunque utilizamos la misma metodología, tienen una menor calidad debido a que la información proporcionada sobre los consumos de COV's (tasa de actividad R) es poco confiable.
5. Los aumentos en la concentración de ozono, registrados en la ciudad de Mexicali, demuestran que en algunos días del año, se rebasan los niveles máximos permisibles establecidos en la NOM-020-SSA1-1993¹⁶ (0.11 ppm en 1 hora). Desde 1982, se están registrando niveles de ozono hasta de 0.19 ppm. Los resultados del proyecto, revelan que esta situación está directamente relacionado con el incremento en las emisiones de COV's, generados por los sectores industriales y de servicios. Si analizamos, los diferentes grados de reactividad de los COV's para producir ozono troposférico (Ver tabla 3)¹⁷, vemos que existen 25 COV's con alta reactividad. La emisión de COV's en Mexicali está provocando la generación de ozono troposférico, los procesos más significativos, generan tolueno y benceno, y están dentro de los primeros compuestos orgánicos más reactivos.

1. m-xileno, p-xileno	8. o-xileno	15. m-etiltolueno	22. p - etiltolueno
2. Eteno	9. butano	16. Pentanol	23. C4 olefina
3. Acetaldehído	10. Metilciclopentano	17. Propano	24. 3-metilpentano
4. Tolueno.	11. 2 - metilpentano	18. Propanol	25. o-etiltolueno
5. Formaldehído	12. Pentano	19. i - butano	
6. i - pentano	13. 1,2,4 trimetilbenceno	20. C6 carbonil	
7. Propeno	14. Benceno	21. Etilbenceno	

Tabla 3. Compuestos orgánicos más reactivos durante un estudio de contaminación de niebla fotoquímica en los Ángeles Ca. (1987) (Lurmann et al., 1992).

Considerando que la emisión de COV's a la atmosfera puede ser nociva a la salud y/o contribuye a la formación local y transfronteriza de oxidantes fotoquímicos en la capa de la tropósfera. Es necesario contar con una legislación relativa a la limitación de las emisiones de COV's, que establezca los límites máximos de emisión y los sistemas de control requeridos para evitar que se produzcan daños a la salud, recursos naturales y medio ambiente.

6. Agradecimientos.

El trabajo fue parcialmente apoyado por LASPAU (Latin American Scholarship Program of American Universities).

7. Referencias bibliográficas

1. NOM-121-ECOL-1997, NORMA Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de emisión a la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles (COV's) provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en planta de automóviles, unidades de uso múltiple, de pasajeros y utilitarios; carga y camiones ligeros, así como el método para calcular sus emisiones, SEMARNAT, México, 1997.
2. NOM-123-ECOL-1993, Norma mexicana que establece los límites máximos permisibles de COV's en la fabricación de pinturas de secado al aire base solvente y para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos, SEMARNAT, México, 1997.
3. Clasificación Mexicana de Actividades y Productos, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México, 1994.
4. Sistema de Clasificación Industrial de América del Norte, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México, 2002.
5. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, Title 40 Part 60, Appendix A-6.
6. Environmental Protection Agency, Code of Federal Regulations, Title 40 Part 60, Appendix A-7.
7. CE, DO L85 29.3.1999 p1
8. CE, DO L143 30.4.2004 p87
9. U.S. EPA, 1995. Compilation of Air Pollution Emission, Factors (AP-42) – Volume I: Stationary Point and Area Sources, Fifth Edition. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, North Carolina. January. Internet address – <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42.html>.
10. www.epa.gov/ttn/chief/codes/index.html#scc
11. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-18.pdf>
12. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-25.pdf>
13. <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-25a.pdf>
14. PROCEDURES FOR PREPARING EMISSION FACTOR DOCUMENTS (4.6.1), EPA-454/R-95-015, REVISED, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC 27711, November 1997.
15. http://www.stps.gob.mx/04_sub_prevision/03_dgsht/normatividad/normas/nom_10/nom_010.htm.
16. US-EPA, "Technical Guidance - Stage II Vapor Recovery Systems for Control of Vehicle Refueling Emissions at Gasoline Dispensing Facilities, Volume I, EPA-450/3-91-022a, November 1991.
17. Estudio de la contaminación de niebla fotoquímica en la ciudad de los Angeles CA. Lurmann, 1992.
18. 12.- Inventario de emisiones de los estados de la frontera norte de México, SEMARNAT, México, 1999.