



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

## VERIFICACIÓN DE LA APLICABILIDAD DE LA MEDIDA DE EMISIONES DE MATERIAL PARTICULADO EN DUCTOS DE FORMA ISOCINÉTICA DE ACUERDO AL MÉTODO US EPA 5

### Gualberto Trelles (\*)

Laboratorio ECOTECH S.R.L

Director Técnico, socio fundador de Laboratorio ECOTECH. Ingeniero Químico – Facultad de Ingeniería, UDELAR. Magister en Suelos contaminados, Facultad de Química-UDELAR, Diplomado en Economía del Bien Común, Universidad de Valencia.

### Eliana Pereira

Laboratorio ECOTECH S.R.L

(\*)Cerro Largo 1890: Montevideo-Montevideo-Uruguay– e-mail: [dirtec@ecotech.com.uy](mailto:dirtec@ecotech.com.uy)



TEMA 5: Calidad de aire: olor, ruido, radiaciones, gases, material particulado

### RESUMEN

Se detalla la metodología y se estiman las características de performance del método US EPA 5 para verificar su aplicabilidad concreta en las condiciones del sistema metrológico del Laboratorio Ecotech. Con estos parámetros es viable la toma de decisiones confiables en relación a los valores máximos normativos requeridos por el organismo de control otorgando confianza a las partes interesadas.

**Palabras Clave:** emisiones, USEPA 5, incertidumbre, isocinético, particulado.

### INTRODUCCIÓN

El Método EPA 5 determina la concentración de material particulado de una corriente gaseosa en una fuente estacionaria, utilizando un tren de muestreo isocinético. Este tipo de muestreo isocinético implica la extracción de una muestra de gas de una corriente gaseosa, a la misma velocidad que esta corriente circula en el ducto de la chimenea. La extracción de la muestra se controla desde una consola asegurando condiciones isocinéticas mediante el ajuste de la presión de una bomba de vacío conectada a la consola. El material particulado es colectado sobre un filtro de fibra de vidrio mantenido a una temperatura de  $120 \pm 14$  °C. La masa de material particulado total es determinada gravimétricamente luego de la eliminación de la humedad no combinada.

La aplicación de este método en las condiciones específicas del sistema metrológico del laboratorio (equipos, operadores, calificación de operadores, trazabilidad de los componentes de la medida, protocolo específico) debe ajustarse a una serie de características de performance del método, lo cual se denomina verificación de la aplicabilidad del mismo. Con esta verificación es posible demostrar que la medida es trazable, con la precisión y exactitud requeridas, aumentando de esta forma la calidad de los datos obtenidos

### OBJETIVOS

El objetivo de la experiencia es realizar la verificación de aplicabilidad del Método US EPA 5 para la determinación de las emisiones de material particulado en fuentes fijas con el equipamiento y operadores específicos que cuenta el laboratorio.

### ALCANCE

Todos los procesos de medida de material particulado en emisiones gaseosas en ductos a ser realizados por Laboratorio Ecotech de acuerdo al método US EPA 5.

15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

## MARCO CONCEPTUAL

Para el desarrollo y puesta a punto de la técnica se utiliza la metodología descrita en el Method 5- Determination of particulate matter emissions from stationary sources, Diciembre 2020.

Para el criterio de objetivos de calidad de los datos se utiliza el enfoque de los norma ISO 17025 (ISO/IEC 17025:2017).

Para la estimación de la incertidumbre y aspectos asociados se utiliza el método Botton-up o de propagación de errores. (Joint Committee for Guides in Metrology 2008) y la aplicación específica de Woollatt (G.B Woollatt.2017).

Para el análisis de riesgo en el reporte de datos se utiliza el enfoque de las Guías Eurachem (EURACHEM / CITAC Guide, 2021)

## METODOLOGÍA

La determinación de la concentración de material particulado de una corriente de gas en chimenea bajo esta metodología implica utilizar un tren de muestreo isocinético, ya que la muestra gaseosa se extrae a la misma velocidad que esta corriente circula en la chimenea. La extracción de la muestra se controla desde una consola que contiene al manómetro de doble columna, a un medidor de gas seco y a un medidor de orificio. En la columna  $\Delta H$  del manómetro se indica la presión diferencial del orificio asociada a la velocidad de flujo de la muestra. Para garantizar las condiciones isocinéticas, dicha presión se ajusta por medio de una bomba de vacío conectada a la consola. El material particulado es colectado sobre un filtro, previamente secado, que se mantiene a una temperatura de  $120 \pm 14$  °C en un sistema conocido como "caja caliente". Finalmente, el material particulado, incluido aquel que se condensa fuera del filtro, es determinado gravimétricamente.

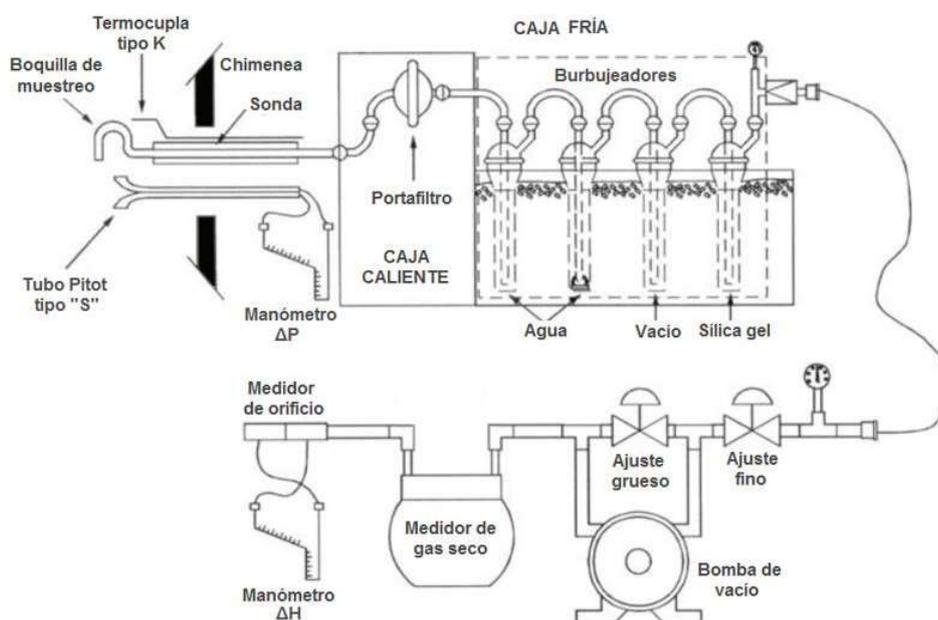


Figura 1: Esquema del tren de muestreo

Para una adecuada verificación del método se utilizan las siguientes variables

- determinación del límite de detección y rango de trabajo
- calibración de equipos e instrumentos,
- evaluación de la precisión y el sesgo de equipos e instrumentos
- estimación de la incertidumbre de medida.



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

Si bien el método establece el límite de cuantificación para material particulado en términos de masa, el resultado final de la aplicación del Método 5 se expresa en unidades de concentración. Dicho valor se calcula con la Ecuación (1), que relaciona la masa total de material particulado recolectado y el volumen de gas muestreado

$$C_{sd} = m_n/V_m \quad \text{Ecuación (1)}$$

$C_{sd}$  : concentración de material particulado en el gas de chimenea ( $mg/Nm^3$ )

$m_n$ : masa total de material particulado recolectado (mg)

$V_m$ : volumen de muestra de gas medido por el medidor de gas seco corregido a condiciones normales de  $P$  (760mmHg) y  $T$ (0°C) ( $Nm^3$ )

Teniendo en cuenta las condiciones de medida:

$$C_s = \frac{m_n}{V_m \times K_p \times [(P_{bar} + \Delta H)/T_m]} \quad \text{Ecuación (2)}$$

$K_p$ : constante factor de corrección ( $mmHg/^\circ K$ )

$P_{bar}$ : Presión barométrica ( $mmHg$ )

$\Delta H$ : Nivel de succión ( $mmH_2O$ )

$T_m$ : Temperatura medida en el momento de recolección del volumen ( $^\circ K$ )

El nivel de succión ( $\Delta H$ ) lo determina el técnico en el momento que toma la muestra y se calcula según:

$$\Delta H = k \times \Delta P \quad \text{Ecuación (3)}$$

$k$ : constante adimensional

$\Delta P$ : diferencial de presión del manómetro del tubo pitot tipo "s" ( $mmH_2O$ )

La masa total de material particulado ( $m_n$ ) se calcula según

$$m_n = \Delta m \text{ filtro} + \Delta m \text{ enjuague de sonda} - C_{resA} \times Vol_A \quad \text{Ecuación (4)}$$

$\Delta m$  filtro (mg): particulado retenido en el filtro

$\Delta m$  enjuague de sonda (mg): particulado retenido en la sonda

$C_{resA}$  (mg/ml): Concentración del residuo de blanco de acetona

$Vol_A$  (ml)= Volumen de acetona empleado en el enjuague

Hay que tener en cuenta que la presión absoluta de la chimenea  $P_s$  es la suma de la presión barométrica (ambiente)  $P_{bar}$  y de la presión estática  $P_e$  medida in situ en el momento del muestreo con un manómetro en  $mmH_2O$ , por lo que es necesario realizar el pasaje de unidades teniendo en cuenta el factor de conversión  $1mmHg = 13.6 mmH_2O$ :

$$P_{bar} \text{ (mmHg)} = P_s \text{ (mmHg)} - \frac{P_e \text{ (mmH}_2\text{O)}}{13.6} \quad \text{Ecuación (5)}$$

La expresión para la determinación de esta magnitud se presentó en la Ecuación (1) y de forma simplificada en la Ecuación (2):

$$C_s = \frac{m_n}{V_m \times K \times [(P_{bar} + \Delta H)/T_m]} \quad \text{donde } T_m = \frac{(T_{m,i} + T_{m,o})}{2} + 273.15 \quad \text{Ecuación (6)}$$

$T_{m,i}$ : temperatura a la entrada del medidor de gas seco ( $^\circ C$ )

$T_{m,o}$ : temperatura a la salida del medidor de gas seco ( $^\circ C$ )

15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

En las siguientes imágenes se muestra una medición de material particulado en campo y en detalle la consola con los controles y manómetros utilizados.



*Figuras 2 y 3: Instalación en campo del equipo de medición*



*Figura 4: Imagen detallada de la consola del equipo de medición*

El intervalo de trabajo definido para la verificación de aplicabilidad del método se define según:

- Límite inferior: Este límite se obtiene tomando en cuenta las características de los equipos utilizados, según lo indica la ecuación (1); balanza en la cual se pesa el filtro (inicial y final) y la medición del volumen de trabajo en el muestreo isocinético. Como el volumen de trabajo de muestreo está fijado por la metodología en  $1\text{m}^3$  y dada la resolución de la balanza utilizada se determina el Límite de cuantificación del método en  $1\text{mg}/\text{m}^3$

15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

- Límite superior: Para establecer el extremo superior del intervalo de trabajo, se revisaron los límites máximos permisibles (LMP) para la emisión de material particulado para fuentes fijas de acuerdo al Decreto 135/21: Reglamento de Calidad del aire. Estos límites superiores varían de 20 a 350 mg/m<sup>3</sup> dependiendo de la unidad de combustión y del tipo de industria. El extremo superior del intervalo de trabajo se definió en 750 mg/m<sup>3</sup>, como el resultado de incrementar en un 130% el LMP de material particulado más alto, que es de 350 mg/m<sup>3</sup>

La incertidumbre se cuantifica estimando de forma separada la contribución de cada fuente a la incertidumbre global. Cada una de estas contribuciones representa un componente de la incertidumbre que se cuantifica en forma de varianza o desviación estándar en función de los componentes aleatorios y sistemáticos de la incertidumbre. Para la evaluación de los componentes principales de la incertidumbre se utiliza un diagrama de espina de pescado, estudiando todos los términos variables de la ecuación (6).

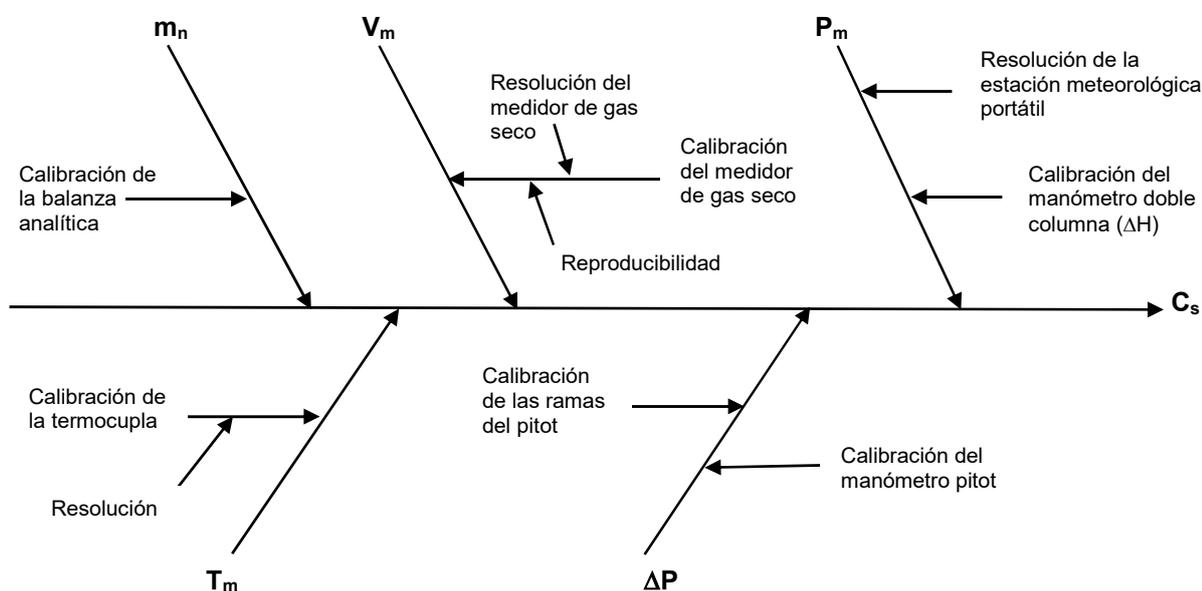


Figura 5 Diagrama de Ishikawa con los diferentes aportes de incertidumbre

Debido a que la concentración del material particulado es una medida indirecta se deben combinar los componentes de la incertidumbre de la ecuación (6)

$$\frac{u_c(C_s)}{C_s} = \sqrt{\left[\frac{u_c(m_n)}{m_n}\right]^2 + \left[\frac{u_c(V_m)}{V_m}\right]^2 + \left[\frac{u_c(T_m)}{T_m}\right]^2 + \left[\frac{u_c(\Delta P)}{\Delta P}\right]^2 + \left[\frac{u_c(P_m)}{P_m}\right]^2 + u_{repr}^2} \quad \text{Ecuación (7)}$$

- $u_c(m_n)$ : incertidumbre estándar de la masa de material particulado (g)
- $u_c(V_m)$ : incertidumbre estándar combinada de volumen de gas seco (m<sup>3</sup>)
- $u_c(T_m)$ : incertidumbre estándar combinada de temperatura del medidor de gas seco (°C)
- $u_c(P_m)$ : incertidumbre asociada a la presión del medidor de gas seco (mm Hg)
- $u_c(\Delta P)$ : incertidumbre estándar de la medida de  $\Delta P$  (mm de H<sub>2</sub>O)
- $u_{repr}$ : incertidumbre asociada a la reproducibilidad de las medidas de campo



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

La evaluación de cada aporte se presenta a continuación

- Incertidumbre estándar de la masa de material particulado

$$u_c(m_n) = u_{cal} \quad \text{Ecuación (8)}$$

$u_{cal}$ : incertidumbre estándar de la calibración de la balanza ( $u_{cal} = U_{cal}/k$ ) donde  $U_{cal}$  es la incertidumbre expandida de la calibración y  $k$  es el factor de cobertura, generalmente  $k=2$  (g)

Se debe tener en cuenta la pesada del propio filtro (tara y peso final) así como el residuo de enjuague de sonda

- Incertidumbre estándar combinada de volumen de gas seco

$$\frac{u_c(V_m)}{V_m} = \sqrt{\left[\left(\frac{u_{cal-medido}}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u_{res}}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{S_{medidor}}{V_m}\right)^2\right]} \quad \text{Ecuación (9)}$$

$u_{cal-medidor}$ : incertidumbre estándar de calibración del medidor de flujo (m3)

$u_{res}$ : incertidumbre estándar de resolución del medidor de gas seco (m3)

$S_{medidor}$ : = desviación estándar de reproducibilidad del medidor de gas seco (m3)

- Incertidumbre estándar combinada de temperatura del medidor de gas seco

$$\frac{u_c(T_m)}{T_m} = \sqrt{\left[\left(\frac{u_{cal-termo}}{T_m}\right)^2 + \left(\frac{u_{res display}}{T_m}\right)^2\right]} \quad \text{Ecuación (10)}$$

$u_{cal-termometro}$ : incertidumbre estándar de calibración del termómetro de entrada y salida (°C)

$u_{res display}$ : incertidumbre estándar de resolución del indicador de temperatura (°C)

- Incertidumbre estándar asociada a la presión del medidor de gas seco y al nivel de succión

$$\frac{u_c(P_m)}{P_m} = \sqrt{\left[\left[\frac{u(P_{bar})}{P_{bar}}\right]^2 + \left[\frac{u(\Delta H)}{\Delta H}\right]^2\right]} \quad \text{Ecuación (11)}$$

$u(P_{bar})$ : incertidumbre asociada a la resolución de la estación meteorológica (mmHg)

$u(\Delta H)$ : incertidumbre asociada a la calibración del manómetro de doble columna (mmH<sub>2</sub>O)

$$\frac{u_c(\Delta P)}{\Delta P} = \sqrt{\left[\left[\frac{u(\Delta P_{manometro})}{\Delta P_{manometro}}\right]^2 + \left[\frac{u(\Delta P_{pitot})}{\Delta P_{pitot}}\right]^2\right]} \quad \text{Ecuación (12)}$$

$u(\Delta P_{manometro})$ : incertidumbre asociada a la calibración del manómetro (mmH<sub>2</sub>O)

$u(\Delta P_{pitot})$ : incertidumbre asociada a la calibración de las ramas del pitot (mmH<sub>2</sub>O)

- Incertidumbre estándar asociada la reproducibilidad de las medidas de campo

$u_{repr}$  = desviación estándar relativa de las  $n$  medidas de un mismo muestreo

15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

- Estimación de la incertidumbre expandida (U)

$$U = k u_c(C_s)$$

Para un intervalo de confianza del 95% k=2

$$U = 2 C_s \sqrt{\left[\frac{u_c(m_n)}{m_n}\right]^2 + \left[\frac{u_c(V_m)}{V_m}\right]^2 + \left[\frac{u_c(T_m)}{T_m}\right]^2 + \left[\frac{u_c(\Delta P)}{\Delta P}\right]^2 + \left[\frac{u_c(P_m)}{P_m}\right]^2 + u_{repr}^2} \quad \text{Ecuación (13)}$$

Una vez verificado el método, fijado el rango de trabajo y estimada la incertidumbre del resultado obtenido es necesario evaluarlo de acuerdo a la normativa vigente (Decreto 135/2021 Reglamento De Calidad Del Aire). Es aquí cuando de ser necesario se debe aplicar un análisis de riesgo de mismo, para ello es conveniente aplicar las reglas de decisión en la evaluación de la conformidad.

Se cuenta con diferentes reglas de decisión, a cada una de ellas le corresponden diferentes probabilidades de conformidad y no conformidad. A la probabilidad de no-conformidad se la asocia con el riesgo de no cumplir con un límite preestablecido. Este procedimiento está definido en la guía *ILAC-G8 & ISO 10576-1* y especifica que decisiones tomar en caso de ambigüedad o indeterminación. En la figura 6 se describe gráficamente los posibles casos a evaluar.

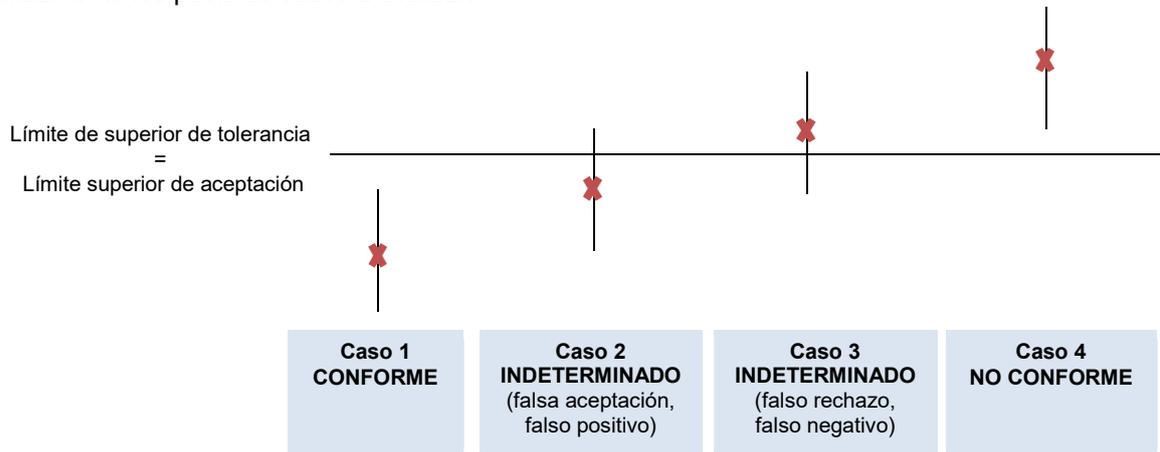


Figura 6: esquema evaluación de resultados

Al resultado se le aplica la incertidumbre y se la compara con el límite de especificación. En este caso el límite de tolerancia y aceptación coinciden

- Caso 1: El resultado obtenido, expandido en la incertidumbre, cumple con los límites de la especificación (límite superior de tolerancia, límite superior de aceptación o límite normativo)
- Casos 2 y 3: Para el resultado obtenido, expandido en la incertidumbre, no es posible hacer una declaración de conformidad con la especificación (límite superior de tolerancia, límite superior de aceptación o límite normativo).
- Caso 4: El resultado obtenido, expandido en la incertidumbre, no cumple con los límites de la especificación (límite superior de tolerancia, límite superior de aceptación o límite normativo).

Cuando el resultado es conforme, para una incertidumbre expandida con k=2 (95.5% de nivel de confianza), la probabilidad de conformidad ( $P_c$ ) es de al menos del 97.7% ( $P_c \geq 97.7\%$ ) y el riesgo, la probabilidad de no conformidad menor al 2.3% ( $P_{nc} \leq 2.3\%$ ). En caso que los resultados sean indeterminados es necesario realizar nuevamente la medición, por duplicado para así combinando los resultados y obtener 3 valores, esperando que los resultados sean concluyentes. Si el intervalo de incertidumbre sigue solapado, no es posible declarar conformidad o no-conformidad, declarando un resultado indeterminado que dependiendo del lado donde se encuentre el resultado central o el mayor intervalo de incertidumbre como "probablemente conforme" ( $P_c < 97.7\%$ ) o "probablemente no-conforme" ( $P_{nc} < 97.7\%$ ).



15 al 17 de octubre 2024

Cámara Mercantil de productos del país

## RESULTADOS

El rango de trabajo se define de 1 – 750 mg/m<sup>3</sup>

La incertidumbre expandida del método se calcula con los diferentes componentes resultando:

Componentes sistemáticas de calibración de equipos y repetibilidad instrumental	uc (m <sub>n</sub> )	0.6	%
	uc (V <sub>m</sub> )	1.4	%
	uc (T <sub>m</sub> )	1.2	%
	uc (P <sub>m</sub> )	1.7	%
	uc (ΔP):	6.9	%
Componente aleatorio de la medida de campo	urepr = %RSD	9.9	%
<b>Incertidumbre expandida</b>	<b>U</b>	<b>25</b>	<b>%</b>

## CONCLUSIONES

Se han podido ajustar las características de performance del método para el laboratorio Ecotech, lo cual se denomina verificación de la aplicabilidad del mismo. Cada sistema metrológico, sea laboratorio u empresa dedicada a la medición de acuerdo a este método debe analizar su propio proceso, es decir, estas cifras de mérito no son extrapolables. Se han recolectado datos reales a partir de la aplicación de esta medida en diferentes ductos y de la calibración de los diferentes componentes del sistema metrológico (Sistema metrológico denominamos al sistema compuesto por equipos, operador, calificación de operadores, trazabilidad de los componentes de la medida, protocolo específico). Los valores obtenidos son consistentes con los relevados en varias fuentes y permiten demostrar que las medidas realizadas son trazables y con una precisión y exactitud que permiten otorgar confianza a las partes interesadas. Es posible especificar criterios de aceptación para el intervalo de medida y la incertidumbre expandida del método en base a un riesgo razonable de resultados sesgados para establecer claramente ante el cliente y los organismos reguladores la declaración de conformidad con la especificación del valor máximo de material particulado medido en una fuente estacionaria.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. US EPA Method 5 - Determination of particulate matter emissions from stationary sources. December 7, 2020
2. Bajano, H. Guía para los ensayos en chimeneas. 2 Ed. Grupo Monitoreo Ambiental, Unidad de Actividad Química, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Buenos Aires, R. Argentina. 2006. Eurachem/CITAC Guía CG4. Cuantificación de la incertidumbre en mediciones analíticas Edición 3, 2011
3. EURACHEM / CITAC Guide. Use of uncertainty confirmation in compliance assessment. Second Edition 2021
4. Joint Committee for Guides in Metrology, Evaluación de datos de medición. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (JCGM 2008) 3ª Edición
5. G.B Woollatt. Estimating measurement uncertainty for particulate emissions from stationary sources. February 28, 2017
6. IRAM 29234:2012 Método para la determinación de emisiones de material particulado total en fuentes estacionarias. Segunda edición 2012-07-27
7. ISO/IEC 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración. Versión corregida 2018-03
8. ISO/IEC Guide 98-4:2012 (JCGM 106) Preview Uncertainty of measurement -- Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment. First edition 2012
9. Decreto 135/2021 Reglamento De Calidad Del Aire Promulgación: 04/05/2021. Publicación: 13/05/2021 <https://www.impo.com.uy/bases/decretos/135-2021/1>