

TESIS  
GR  
93

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EVALUACION DE LA CALIDAD DEL AIRE  
EN LA FACHADA SUR DEL EDIFICIO DE  
INGENIERIA SANITARIA DE LA CIUDAD  
UNIVERSITARIA**

**Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por las bachilleres :**

**GUIÑAN, YEMINA T.  
ROSETE, DANIELLA.**

**para optar al título de Ingeniero Civil.**

**Caracas, Noviembre 1993**

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EVALUACION DE LA CALIDAD DEL AIRE  
EN LA FACHADA SUR DEL EDIFICIO DE  
INGENIERIA SANITARIA DE LA CIUDAD  
UNIVERSITARIA**

**Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por las bachilleres:**

**Profesor Tutor:  
LUIS RENGIFO**

**GUIÑAN, YEMINAT.  
ROSETE, DANIELLA**

**Para optar al título de Ingeniero Civil.**

**Caracas, Noviembre 1993**

**DEDICATORIA**

**A nuestros familiares y amigos  
por su apoyo incondicional**

## **AGRADECIMIENTO**

**A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron en la realización de este trabajo en especial al profesor y amigo Luis Rengifo y todo el personal de la P.E.T.A. por todo el apoyo que nos brindaron.**

## RESUMEN

*no hubo publicación de sitio*

*UCV debe tener prefijos antes de que el año*

El sitio seleccionado para la captación de la muestra, se fija en la fachada sur del edificio de Ingeniería Sanitaria de la UCV. Los análisis correspondientes se realizan en el Laboratorio de Aire del mencionado edificio.

Se establece como lapso de muestreo el mes de agosto, incluyendo la última semana de julio y la primera de septiembre. Este período permite evaluar la calidad del aire en un período en el cual hay poco tránsito automotor debido a que coincide con el período vacacional de la UCV.

Los parámetros a evaluar son: dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, partículas y plomo. *Porque?*

Se ensambla un sistema en paralelo el cual es una modificación del propuesto por la OPS, que permite la captación del dióxido de azufre y del dióxido de nitrógeno en períodos de 1 hr. y 6 hr. respectivamente; el plomo y las partículas se determinan en períodos de 24 hr. alternando los días de captación con los otros dos contaminantes seleccionados.

De los métodos analíticos recomendados por la norma vigente, para la determinación de los contaminantes a evaluar y, según las disponibilidades del laboratorio en cuanto a equipos y reactivos se fija: *(que?)*

- Pararosanilina para dióxido de azufre;
- Arsenito de Sodio para dióxido de nitrógeno;
- Gravimetría para partículas y
- Espectroscopía de Absorción Atómica para plomo.

*normaliza*

*metodo?*

*es el mismo dado por el equipo?*

Las concentraciones obtenidas son: para el dióxido de azufre el valor máximo es  $10,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , el valor mínimo es  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; para el dióxido de nitrógeno el valor máximo es  $548,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , el valor mínimo es  $123,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; para el plomo la concentración máxima es de  $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y la mínima de  $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  por último,

*Se ensambla -  
Se arma*

*metodo ad*

para el material particulado la concentración máxima es de  $53,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y la mínima de  $26,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

En comparación con los valores establecidos en la legislación vigente, los valores obtenidos para la concentración de los contaminantes evaluados están por debajo de los normativos, no siendo este el caso del dióxido de nitrógeno, cuyas concentraciones son en algunos días mayores a las permisibles.

Comparando los valores obtenidos para dióxido de azufre y partículas en años anteriores, en el mismo sitio, se observa que dichos valores son mayores a los obtenidos en el presente trabajo.

Observando los valores de concentración de los parámetros aquí determinados y comparándolos con los determinados en otros países se puede ver, que las concentraciones de partículas y dióxido de azufre, son menores a las obtenidas en esos países.

En conclusión se puede decir que la calidad del aire en el lugar seleccionado en este trabajo, no representa riesgos alarmantes para la salud y el ambiente durante este período de muestreo. *ya que los valores están por debajo del límite ---*

El sistema diseñado permite continuar con estudios futuros así como con las técnicas establecidas en este trabajo.

Otro aporte del presente trabajo, es la inclusión de la traducción libre al castellano del Manual de Operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo 1000, el cual se utiliza para la determinación del contenido de varios elementos, y en el presente trabajo se utiliza para la determinación de la concentración de plomo.

Se recomienda efectuar *proximal* a *corto plazo* una evaluación de la calidad del aire, utilizando la misma metodología empleada en este trabajo, una vez restituido el tránsito automotor, obstruido actualmente por las obras de construcción del Metro de Caracas.

Otro desarrollo podría ser, evaluar la calidad del aire, utilizando la misma metodología empleada en este trabajo, pero tomando como lapso de muestreo un período diferente del año.

## INDICE

	Pág.
INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 1: MARCO TEORICO	
1.1 Contaminación Atmosférica.....	3
1.1.2 Contaminantes atmosféricos.....	6
1.1.3 Características generales de los contaminantes.....	7
1.1.4 Fuentes de Contaminantes.....	11
1.1.5 Contaminación natural del aire.....	14
1.1.6 Contaminación antropogénica del aire.....	14
1.1.6.a Neblina..... <i>&gt; 1 Km</i>	14
1.1.6.b Niebla..... <i>≤ 1 Km</i>	15
1.1.7 Contaminantes del aire no tradicionales.....	15
1.1.8 Efectos de los contaminantes sobre la salud.....	16
1.2. Partículas.....	18
1.2.1 Fuentes de la materia particulada.....	20
1.2.2 Mecanismos para eliminación de partículas.....	22
1.2.3 Concentraciones de partículas.....	24
1.2.4 Efectos de las partículas en el aire sobre la salud.....	26
1.3 Oxidos de Nitrógeno.....	29
1.3.1 Fuentes de óxidos de nitrógeno.....	29
1.3.2 Mecanismos para eliminación de NOx.....	30
1.3.3 Concentraciones de NOx.....	31
1.3.4 Efectos sobre la salud.....	31
1.4 Dióxido de Azufre.....	33
1.4.1 Fuentes de dióxido de azufre.....	34
1.4.2 Concentraciones de SO <sub>2</sub> .....	35
1.4.3 Mecanismo para la eliminación del SO <sub>2</sub> .....	36
1.4.4 Efectos sobre la salud.....	37
1.5 Plomo.....	40
1.5.1 Fuentes de plomo.....	40
1.5.2 Concentraciones de plomo.....	41

*retornado para*

1.5.3	Mecanismos para eliminación del plomo .....	41
1.5.1	Efectos del plomo en el hombre.....	42
1.6	Redes de Vigilancia .....	44
1.6.1	Generalidades .....	44
1.6.2	Clasificación .....	46
1.6.3	Estudios previos a la implantación de una red .....	48
1.6.4	Redpanaire .....	50
1.6.5	GEMS .....	50
1.7	Espectroscopía de Absorción Atómica .....	52

*DETERMINAR*

~~CAPITULO 2 : METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.~~

2.1	Métodos recomendados para el dióxido de azufre.....	60
2.1.1.	Método colorimétrico.....	60
2.1.1.1	Principio del método.....	60
2.1.1.2	Rango y sensibilidad.....	63
2.1.1.3	Interferencias.....	64
2.1.1.4	Precisión y exactitud.....	64
2.1.1.5	Aparatos.....	64
2.1.1.6	Reactivos.....	65
2.1.1.7	Procedimiento.....	71
2.1.1.8	Calibración y patrones.....	73
2.1.1.9	Cálculos.....	77
2.1.1.10	Efectos de almacenamiento.....	77
2.1.2	Método Manual Conductimétrico.....	79
2.1.2.1	Principio del método.....	79
2.1.2.2	Rango y sensibilidad.....	80
2.1.2.3	Interferencias.....	80
2.1.2.4	Precisión y exactitud.....	82
2.1.2.5	Aparatos.....	82
2.1.2.6	Reactivos.....	84
2.1.2.7	Procedimiento.....	84
2.1.2.8	Calibración .....	85
2.1.2.9	Cálculos.....	86
2.1.2.10	Efectos de almacenamiento.....	87

2.2	Método <del>recomendado</del> para análisis de material particulado suspendido en la atmósfera.....	89
2.2.1	Alto Volumen.....	89
2.2.1.1	Principio del método.....	89
2.2.1.2	Rango y sensibilidad.....	89
2.2.1.3	Interferencias.....	90
2.2.1.4	Precisión y exactitud.....	90
2.2.1.5	Aparatos.....	91
2.2.1.6	Reactivos.....	94
2.2.1.7	Procedimiento.....	94
2.2.1.8	Calibración.....	96
2.2.1.9	Cálculos.....	100
2.2.1.10	Efectos de almacenamiento.....	100
2.3	Método tentativo de análisis para el contenido de plomo en el material particulado atmosférico.....	103
2.3.1	Espectroscopía de absorción atómica.....	103
2.3.1.1	Principio del método.....	103
2.3.1.2	Rango y sensibilidad.....	103
2.3.1.3	Interferencias.....	103
2.3.1.4	Precisión y exactitud.....	104
2.3.1.5	Aparatos.....	104
2.3.1.6	Reactivos.....	105
2.3.1.7	Procedimiento.....	105
2.3.1.8	Calibración y patrones.....	108
2.3.1.9	Cálculos.....	109
2.3.1.10	Efectos de almacenamiento.....	110
2.4	Métodos para la determinación de dióxido de azufre.....	115
2.4.1	Método del Arsenito de Sodio.....	115
2.4.1.1	Principio del método.....	115
2.4.1.2	Precisión.....	116
2.4.1.3	Reactivos.....	116
2.4.1.4	Método del Arsenito.....	117
2.4.1.5	Procedimiento de muestreo.....	117
2.4.1.6	Análisis colorimétrico.....	118
2.4.1.7	Calibración.....	118
2.4.1.8	Cálculos.....	119

2.4.2	Reacción Griess-Saltzman.....	120
2.4.2.1	Principio del método.....	120
2.4.2.2	Rango y sensibilidad.....	120
2.4.2.3	Interferencias.....	120
2.4.2.4	Precisión y exactitud.....	121
2.4.2.5	Aparatos.....	121
2.4.2.6	Reactivos.....	124
2.4.2.7	Procedimiento.....	125
2.4.2.8	Calibración y estandarización.....	127
2.4.2.9	Cálculos.....	131
2.4.2.10	Efectos de almacenamiento.....	133
<b>CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL Y DISEÑO DEL SISTEMA</b>		
3.1	Selección del sitio de captación .....	134
3.2	Ubicación geográfica .....	134
3.3	Sistema de captación.....	134
	3.3.1 Generalidades .....	134
	3.3.2 Modificaciones .....	135
	3.3.3 Instalación .....	135
3.4	Programa de muestreo.....	136
3.5	Especificación de equipos .....	136
<b>CAPITULO 4 : RESULTADOS</b> .....		138
<b>CAPITULO 5 : ANALISIS DE RESULTADOS</b> .....		144
<b>CAPITULO 6 : CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....		155
<b>BIBLIOGRAFIA</b>		
<b>APENDICE</b>		
a.	Manual de operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian Techtron modelo 1000 .....	1.a
b.	Tablas de datos obtenidos .....	1.b
c.	Cálculo típico .....	1.c

# *INTRODUCCION*

## INTRODUCCION

La inquietud e interés creciente de la sociedad, sobre los efectos que la degradación del Ambiente pueda tener para estas y nuevas generaciones, que contrasta con la lentitud de las acciones preventivas y restauradoras implantadas hasta ahora por los países industrializados, está permitiendo un importante avance científico en el conocimiento de los mecanismos de acción de la contaminación sobre la materia y en el desarrollo de técnicas industriales y de gestión que conducen a una mejor defensa del entorno.

La evaluación de la contaminación atmosférica debe hacerse teniendo presente ciertos criterios de aceptación general que representen las líneas maestras de referencia, para una adaptación a las mismas de la normativa legislativa que fundamentada en bases científicas y objetivas, permita decisiones para la protección de la salud humana y del medio ambiente.

La protección de la salud de las personas es el objetivo primordial y la sociedad pide, al menos, la definición de unos niveles de referencia que permitan la evaluación, no solamente del estado de la contaminación, sino también del riesgo que ello conlleva a su salud. De esta forma se verifica si los objetivos de protección de la salud pueden cumplirse.

Se selecciona como sitio de captación la fachada sur del edificio de Ingeniería Sanitaria de la Ciudad Universitaria.

Los contaminantes seleccionados son: dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, plomo y partículas. Se designan estos contaminantes porque son considerados los más comunes y potencialmente peligrosos para la salud y tomando en cuenta la disponibilidad e infraestructura del Laboratorio de Aire del Dpto. de Ingeniería Sanitaria.

La normativa vigente recomienda el método analítico a utilizar y el período de medición para la determinación de cada contaminante

Se ensambla un sistema, el cual es una modificación del propuesto por la OPS, que permite la captación simultánea de todos los contaminantes a evaluar.

Una vez efectuado el análisis de cada uno de los contaminantes, las concentraciones obtenidas se comparan con la normativa vigente y con registros existentes en Venezuela y en otros países con el fin de evaluar la calidad del aire.

Esto permite actualizar los registros existentes e incrementar la información.

Otro de los objetivos que se persigue con la realización de este trabajo es, evaluar la calidad del aire, en un sector de la UCV, utilizando para ello las concentraciones de los parámetros de calidad del aire, seleccionados.

Otro aporte del presente trabajo, es la presentación de una traducción libre al castellano del Manual de Operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo 1000.

Trabajo del  
T.F.G.

# *Capítulo 1*

MARCO

TEORICO

### 1.1.- CONTAMINACION ATMOSFERICA.

La Tierra está rodeada de una atmósfera gaseosa de una composición fija y determinada : 78,09 % de nitrógeno, 20,95 % de oxígeno, 0,93 % de argón, 0,03% de dióxido de carbono, cantidades insignificantes de neón, helio y kriptón y trazas de hidrógeno, xenón ,óxidos de nitrógeno y ozono, con todo lo cual puede existir también hasta un 5 % de vapor de agua. Cualquiera de estos gases , en proporción superior a la normal o cualquier otra sustancia presente en la atmósfera, debe considerarse contaminante.(20)

La contaminación del aire forma parte de la vida moderna . Es la consecuencia de la manera como se construyen las ciudades , de los métodos como se producen nuestras mercancías , las transportamos y generamos la energía para calentar e iluminar los lugares donde vivimos. La causa principal de toda contaminación del aire es la combustión , y ésta es esencial para el hombre. Cuando ocurre la combustión perfecta o teórica, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono y vapor de agua. Sin embargo, las impurezas del combustible, una incorrecta relación entre el combustible y el aire, o temperaturas de combustión demasiado altas o demasiado bajas son causas de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, cenizas e hidrocarburos no quemados , todos ellos son contaminantes.(19)

Uno de los indicadores de emisión de contaminantes es el crecimiento de la población, especialmente en las zonas urbanas. El incremento de la población trae como consecuencia un mayor consumo de energía , mayor número de vehículos automotores y crecimiento de la industria. Según datos disponibles, en 1950, en América Latina viven 15 millones de personas en ciudades de más de un millón de habitantes. Esta cifra pasa en 1980 a 101 millones y en el año 2000 será probablemente de 232 millones. La gasolina usada en América Latina y el Caribe

son las de mayor contenido en plomo de todo el mundo - 0,64 a 0,84 g / L en 1984, en comparación, por ejemplo, con las de Europa, que tienen plomo en concentraciones de 0,15 a 0,40 g / L en el mismo año ( 3 ).

La atmósfera está caracterizada como una mezcla de gases. Esta mezcla gaseosa aparece contaminada cuando es cambiada por la adición ( o teóricamente sustracción ) de partículas, gases o formas de energía, así como calor, radiación o ruido, tanto que la atmósfera alterada es poco útil a la humanidad o produce algún efecto negativo, debido a que ésta afecta el clima, la salud humana, animales, vegetación y materiales. El concepto de contaminación va unido a un entendimiento de degradación, una pérdida de calidad y efectos ambientales adversos ya sea aplicado al aire agua o tierra.(8)

Más del 99% de la atmósfera estéril está formada por nitrógeno, oxígeno y argón con sólo 0,1% remanente de dióxido de carbono, ozono, óxidos de nitrógeno y amoníaco 0,003 - 0,25 mg / m<sup>3</sup> y además entre 0,5 - 1,5 mg/m<sup>3</sup> de hidrógeno y metano son detectados algunas veces en aire puro. Las cantidades de esos gases en el aire se deben a que no hay ozono en las capas superiores de la atmósfera; a los procesos de descomposición (amoníaco, metano, carbón y óxidos de nitrógeno ) y a fenómenos atmosféricos (dióxido de nitrógeno ). Todos los otros compuestos, ( sustancias sólidas, líquidas o gaseosas que cambien la composición natural de la atmósfera ) que entren en el aire por otras fuentes ( principalmente de origen antropogénico ) son clasificados como contaminantes. Dentro de este grupo se encuentran: el carbón, óxidos de azufre, hidrocarburos, oxidantes, aerosoles de metales, partículas sólidas ( polvo, hollín, aerosoles orgánicos ) y sustancias radioactivas. Los óxidos de nitrógeno entran también en este grupo de compuestos y se forman en general como resultado de actividades humanas.(22)

Existen varias definiciones de contaminación, pero todas son muy amplias y pueden aplicarse tanto a la percepción sensorial como a su medición física. En el

Noveno Congreso anual de Higiene Industrial organizado por la American Medical Association, en 1949, se adoptaron entre otras, las siguientes conclusiones :

1.- La contaminación de la atmósfera consiste en una concentración excesiva de sustancias extrañas en el aire, contraria al bienestar de las personas o perjudicial para los bienes.

2.- Si los contaminantes de la atmósfera se clasifican, distinguiremos dos grupos : los que afectan a la salud y los que se ignoran tengan tales efectos. Por lo que se sabe hasta ahora , la mayor parte de las impurezas pertenecen a esta última categoría.

3.- Aunque no sean nocivos para la salud, algunos contaminantes pueden resultar insoportables por ser molestos y desagradables , en cuyo caso es evidente , la necesidad de combatirlos , sin que sea preciso demostrar su nocividad.

4.- Se debe reducir la contaminación atmosférica hasta donde lo permitan los recursos de la ciencia y de la técnica, buscando el justo equilibrio entre los derechos de la industria y las aspiraciones de la población a vivir en un medio ambiente apropiado.

5.- Es preciso atraer la cooperación de los industriales a fin de estudiar las emanaciones fabriles , fijar normas aceptables para la eficaz limitación de la contaminación y contar con una base técnica que permita diseñar nuevas instalaciones o perfeccionar las existentes.

6.- El estado actual de los conocimientos científicos permite medir la contaminación

atmosférica con suficiente precisión , pero resulta indispensable normalizar las técnicas de toma de muestra y de evaluación de polvos , aerosoles y gases si se quiere establecer comparaciones entre zonas.

La contaminación atmosférica puede producirse debido a distintas causas:

- a.) Productos de origen animal. Fermentaciones y descomposiciones ; es decir , la descomposición de la materia orgánica por el resultado de la actividad de microorganismos aerobios y anaerobios.
  - b.) Productos de origen vegetal. Entre ellos se encuentran las nubes de polen, principalmente de pináceas y gramíneas, que pueden desplazarse lejos y depositarse en cualquier parte.
  - c.) Productos de origen mineral. Aparte de las sustancias radiactivas que existen normalmente en algunos lugares de la Tierra, en concentraciones más elevadas que en otros, se encuentran las masas de arena fina , procedentes de desiertos.
  - d.) Productos varios. Son los que se desprenden del uso de los materiales , como el desgaste de las suelas y neumáticos de cauchos , a los gases que provienen del alcantarillado, abonos y cultivos del suelo, limpieza, cocinas, tabacos y otros más.
- (22)

### 1.1.2 .- Contaminantes atmosféricos.

Según la forma en que se presentan en la atmósfera los agentes contaminantes reciben las denominaciones siguientes:

a.- Humus.

Partículas sólidas en estado de dispersión coloidal, de tamaño igual o inferior a una micra, que son producto de la condensación de vapores producidos por sublimación, destilación y combustión .

b.- Polvos.

Este término según la O.I.T. , se asigna a las partículas sólidas susceptibles de dispersarse o suspenderse en el aire, que se producen por la manipulación, trituración, corte, taladro, esmerilado, pulverizado.

c.- Fibras.

La O.I.T asigna al término "fibras" a cualquier sustancia sólida tenaz compuesta de hilachas, ya sean de origen animal, vegetal o mineral.

d.- Emanaciones.

Se definen por la misma fuente como, partículas sólidas en suspensión que se producen de la descomposición del estado gaseoso, generalmente después de la volatilización de los metales fundidos o la formación de productos de la combustión incompleta de combustibles o de otras sustancias orgánicas.

e.- Gases y vapores.

La denominación gas se aplica generalmente a cualquier materia que está en estado gaseoso a 25 °C y 760mmHg de presión; la denominación vapor se asigna a la fase gaseosa de una sustancia que es líquida o sólida a la temperatura de 25 °C y a la presión de 760mmHg.

f.- Aerosoles.

Son suspensiones líquidas que simultáneamente contienen polvos finos y humos, y el tamaño de los polvos es lo que provoca su permanencia en el aire. (20)

### 1.1.3.- Características generales de los contaminantes

Convencionalmente, los contaminantes son clasificados en varios grupos dependiendo de su toxicidad, peligro potencial, desarrollo y fuente de emisión:

1.- contaminantes críticos - monóxido de carbono, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, partículas sólidas y oxidantes fotoquímicos; 2.- hidrocarburos aromáticos policíclicos ( PAHs ); 3.- trazas de elementos

(principalmente metales ); 4.- gases permanentes ( dióxido de carbono, fluorometil cloruro, etc ); 5.- biocidas; 6.- partículas sólidas abrasivas ( cuarzo, asbestos, etc ).

Los contaminantes críticos, son primeramente, contaminantes del aire. Los óxidos de nitrógeno se forman principalmente por fijación de nitrógeno y oxígeno a alta temperatura en las plantas de energía y motores de combustión interna. El óxido de nitrógeno es formado durante las descargas eléctricas en la atmósfera y también está presente en los humos de los vehículos de motor. Anualmente más de  $5 \times 10^7$  Ton de óxidos de nitrógeno son emitidas a la atmósfera, con 35% de esa cantidad apreciable por fuentes antropogénicas.

El dióxido de azufre es formado por quemado de combustibles con elevado contenido de azufre ( carbón, aceite ). Este gas tóxico proviene de fuentes estacionarias, tales como, plantas de energía térmica ( 85 - 95 % ), industrias (refinerías de aceite, fertilizantes con ácido sulfúrico e industrias químicas de petróleo ) ( 5 - 10 % ), y motores de combustión interna ( 2 - 7 % ). Se considera que el dióxido de azufre toma parte en la formación de la neblina fotoquímica, y que es el mayor contaminante del aire, dañino para el ser humano, animales y plantas. La emisión total anual de dióxido de azufre en la atmósfera alcanza a  $8 \times 10^7$  Ton ( que excede notablemente a otros químicos tóxicos ) y aumenta continuamente en proporción al consumo de energía.

El monóxido de carbono es uno de los más dañinos y de un esparcimiento extremadamente amplio. Este deriva su toxicidad de su reacción con la hemoglobina de la sangre. El CO es generado por la combustión incompleta de diferentes tipos de combustibles. Las fuentes naturales de CO son los incendios forestales y conversiones fotoquímicas de sustancias orgánicas en la atmósfera. Más del 25% del CO es de origen antropogénico.

La concentración de hidrocarburos emitida a la atmósfera por fuentes

naturales, es ligeramente mayor a  $1 \text{ mg/m}^3$ . La emisión anual de hidrocarburos se extiende a  $3 \times 10^8$  Ton. De esta cantidad, alrededor del 50% es por transporte, cerca del 15% por industrias y el combustible de quemadores residenciales, 25% por carbón y el 10% restante por quemadores de desechos y evaporación de combustible y solventes.

Las partículas sólidas son representadas en la atmósfera por polvo, arena, ceniza, hollín, ceniza volcánica y aerosoles de naturaleza orgánica. Frecuentemente, la toxicidad de las partículas sólidas, depende de la absorción en su superficie de compuestos dañinos.

Los foto oxidantes se forman en la atmósfera cuando hidrocarburos reactivos interaccionan con óxidos de nitrógeno por acción de la radiación ultravioleta.

Otro grupo de contaminantes está formado por hidrocarburos aromáticos policíclicos ( PAHs ), estos, pueden estar en concentraciones inferiores a la de los contaminantes primarios y secundarios y son usualmente absorbidos en partículas sólidas. Los PAHs poseen marcada actividad carcinogénica y representan una grave amenaza para el ser humano, además, son principalmente generados por plantas de energía que funcionan con aceite o carbón y por las industrias de petróleo. En áreas de elevada densidad industrial, la cantidad de sustancias carcinogénicas liberadas a la atmósfera por estas, representa 80% del total de contaminantes ambientales.

Trazas de algunos contaminantes tóxicos como arsénico, berilio, cadmio, plomo, magnesio y cromo, pueden ser detectadas en la atmósfera. Ellos están usualmente presentes en forma de sales inorgánicas adsorbidas en partículas sólidas. Cerca de 60 metales han sido identificados en los productos de combustión del carbón. El flujo de gases de plantas de energía, contribuye con 75% del nivel de contaminación total del aire de diversas fuentes. La mayor cantidad de contaminantes del aire entran en la atmósfera por los incineradores de carbón. Del

total de plantas que funcionan, bien sea, por carbón, aceite o gases, las de carbón liberan más del 95% de las partículas sólidas, 85% de los óxidos de azufre, 70% de los óxidos de nitrógeno y más de 90% de las trazas de elementos.

El plomo entra en la atmósfera como resultado de la combustión del aceite, erupción de volcanes, gases emitidos por el parque automotor y varios procesos tecnológicos. Anualmente se emiten cerca de  $2 \times 10^5$  Ton en la atmósfera en forma de halides. El incremento anual del contenido de mercurio en el ambiente de países industrialmente desarrollados, es de 5%. El mercurio metálico, el plomo y sus compuestos organometálicos, son extremadamente tóxicos. (22)

El siguiente grupo incluye los compuestos de baja actividad ( gases permanentes con tiempos de residencia prolongados ). El crecimiento constante de la quema de combustibles y los incendios forestales es una fuente constante de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera. Las unidades de refrigeración, son la mayor fuente de emisión de fluorocloroalcanos. La acumulación de gases permanentes en la atmósfera, sufriendo reacciones de cambio y destruyendo la capa de ozono que protege la parte baja de la atmósfera, de la energía de la radiación solar. De acuerdo con muchos trabajos, esta es la razón por la cual el  $\text{CO}_2$ , no es tóxico en el propio significado de la palabra, ya que sólo causa cambios globales en la temperatura atmosférica. Esto da como resultado cambios en el clima del planeta, así como, el efecto invernadero.

Los biocidas son frecuentemente esparcidos por aviones. De estos, los organofosforados, son particularmente tóxicos porque, cuando se exponen a la fotólisis en la atmósfera, forman productos más venenosos que los compuestos iniciales.

Serías enfermedades como silicosis y asbestosis pueden ser causadas por inhalación de las llamadas partículas abrasivas ( dióxido de silicón y asbestos ). Los contaminantes en esta última categoría son productos de reacción de contaminantes atmosféricos primarios. Los más notables son sulfatos, nitratos y nitrosaminas. Las

nitrosaminas se forman en la atmósfera como resultado de la reacción de aminas con óxidos de nitrógeno, éstas también han sido detectadas en el humo del tabaco. Otro de los contaminantes atmosféricos esparcidos, como es el PCBs, es considerado como potencialmente carcinogénico. Estos son añadidos a los biocidas para repotenciar su efecto. Las conversiones atmosféricas, interacciones de contaminantes y los mecanismos de dilución, deposición, adsorción y absorción, no son preventivos de los procesos de acumulación de sustancias químicas tóxicas en la atmósfera ni de la distribución sobre amplias áreas.

#### **1.1.4.- Fuentes de contaminantes**

Los ~~contaminantes~~ en la atmósfera pueden ser liberados de una fuente identificable, ~~o~~ pueden ser producidos en la atmósfera como resultado de reacciones químicas. Los primeros son clasificados como contaminantes primarios y los otros como secundarios.

Las fuentes de contaminantes primarios pueden ser clasificadas como móvil o estacionaria, combustión o no combustión, directa o indirecta.

Una fuente puntual es una fuente estacionaria, la cual, contribuye significativamente a la degradación de la calidad del aire y una de área es igual pero no ocasiona un impacto significativo, su impacto puede ser significativo si se consideran colectivamente.(8)

Fuentes móviles incluyen automóviles, trenes y aviones, entre otras; todas las demás son estacionarias. La industria, especialmente en áreas industrializadas, es el mayor contribuyente a la contaminación del aire. Las industrias que producen más contaminación del aire son: plantas de energía térmica que queman carbón y desprenden hollín en la atmósfera, cenizas y dióxido de azufre; plantas de acero, que liberan principalmente hollín, polvo, óxido de hierro, dióxido de azufre, y en algunos casos fluoruros, y plantas de cemento, las cuales son fuente de polvo.

La contaminación del aire por las plantas químicas puede ocurrir por las siguientes razones :

- 1- Restitución incompleta del producto principal ; reacción incompleta, pérdida del producto principal y otras .
- 2- Liberación a la atmósfera de impurezas y contaminantes durante el procesamiento del material crudo ( fluoruros, fosfatos , dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno del gas natural, aceite y carbón , etc ).
- 3- Pérdidas de sustancias utilizadas en procesos tecnológicos, por ejemplo : solventes orgánicos volátiles, disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno usados en la industria textil, y compuestos de fluoruros en la industria del aluminio.
- 4- El escape de sustancias olorosas y producto de oxidación y como resultado de la destrucción termo-oxidativa, calentamiento o proceso de secado ( en la comida, jabón, goma, pinturas aplicadas con aerosoles, síntesis y procesamiento de polímeros, etc).

En las ciudades densamente pobladas , los gases provienen de los vehículos y de los procesos de evaporación de combustibles. La cantidad de sustancias dañinas en los humos de escape depende de muchos factores en cuanto al tipo y mantenimiento de los motores. Los motores a gasolina, no incrementan significativamente los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera. Sin embargo, esta es una fuente directa de contaminantes tales como : monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno, formados en el proceso de quemado del combustible.

Historicamente, la contaminación del aire ha sido asociada con ambiente; como por ejemplo, el movimiento libre del aire del ambiente externo. Sin embargo, la contaminación del aire no está limitada al ambiente exterior. Puede ocurrir una contaminación significativa en ambientes de trabajo, en los hogares , oficinas y en caso de fumadores, quienes se rodean del humo que expiden los cigarrillos. Aunque los autores hagan énfasis primeramente en la contaminación del ambiente, se debe

tener en cuenta, que hay otros problemas de contaminación, los cuales tienen implicaciones significativas sobre la salud y bienestar del hombre.(8)

En la industria, la contaminación atmosférica se produce fundamentalmente por las siguientes causas :

consumo de carbón, madera y otros productos combustibles en calderas, hornos, etc.

Posiblemente la contaminación industrial se considera peligrosa desde hace más tiempo que cualquier otro contaminante, además de ser la más generalizada.

Si los combustibles se queman completa y eficazmente, los productos de combustión sólo contienen gases y cenizas, como  $\text{CO}_2$  y vapor de agua; con concentraciones no consideradas como perjudiciales, y pequeñas cantidades de óxido de azufre ( valorado en  $\text{SO}_2$  ) y de nitrógeno ( valorado en  $\text{NO}_2$  ).

Pero como la combustión es completa, rara vez, la emisión de partículas, gases y vapores contaminantes dependerá de la naturaleza del combustible y de los aparatos de combustión. Así, en una combustión incompleta se encontrarán :

- $\text{CO}_2$  , que sólo es peligroso en altas concentraciones .
- $\text{CO}$ , que es tóxico.
- Hidrocarburos no quemados, más o menos oxidados, dando aldehídos .
- $\text{SO}_2$  , que puede transformarse en  $\text{SO}_3$  y producir ácido sulfúrico con la humedad.
- $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , óxidos de nitrógeno, que se forman en las combustiones a temperatura elevadas.
- Hollín, o partículas finas de carbón no quemado, de menos de una micra, generalmente ácidas, con cenizas y materia mineral.(20)

### 1.1.5.-Contaminación natural del aire

La contaminación del aire puede ser el resultado de procesos naturales o antropogénica, causada por el hombre. Ya que los programas de control están enfocados a la contaminación antropogénica, esto no permite observar el rol significativo que puede tener la naturaleza en la producción de los contaminantes, o, problemas de contaminación. La contaminación natural puede ser resultado de erupción de volcanes, incendios forestales, descomposición de plantas y animales, erosión del suelo, hidrocarburos volátiles emitidos por la vegetación y ozono de las tormentas eléctricas y estratosfera.

Los contaminantes naturales pueden plantear serios problemas de calidad del aire ,cuando son generados en cantidades significativas en centros poblados. Con excepción de algunos eventos como tormentas de polvo, incendios forestales y volcanes, la contaminación natural del aire no tiene mayor importancia.

### 1.1.6.- Contaminación antropogénica del aire

La contaminación antropogénica del aire se ha visto continuamente como un serio problema ; ya que, altos niveles de contaminantes son producidos en ambientes donde ocasionan peligro a la salud y bienestar de las personas. Por esto la contaminación antropogénica del aire se considera un asunto importante.

En un estudio histórico se puede observar que la contaminación del aire se convierte en un serio problema cuando el hombre descubre la utilidad del fuego, por ejemplo, el humo generado en la combustión incompleta de la madera; la emisión de contaminantes de la combustión del carbón es notable y su humo produce un problema social.

#### 1.1.6.a.- Neblina

El término neblina ,como se usa hoy en día ,es ampliamente aplicado a condiciones de contaminación ,caracterizadas por una significativa reducción de la

visibilidad. El término se aplica sin considerar el tipo de contaminante, fuente o proceso de formación de la neblina.

La poca dispersión, es el mayor factor de formación de neblina. Sin embargo, existen otros factores. Una fuente importante de contaminantes son los automóviles, un estimado de 5 millones, liberan gases a la atmósfera. Estos contaminantes de los vehículos automotores, sólo con una poca dispersión, que resulta de cambios de temperatura, barreras topográficas y abundante Sol, proveen condiciones para la formación de la neblina de complejidad considerable. Debido a la presencia de  $\text{NO}_2$  la neblina es de color marrón.

La reducción de visibilidad por contaminantes particulados y contaminantes gaseosos, es consecuencia de reacciones fotoquímicas en la atmósfera. La abundancia de luz del Sol, aumenta la formación de la neblina fotoquímica.

#### 1.1.6.b.- Niebla

El término niebla se usa frecuentemente en la nomenclatura de contaminación del aire y presenta diferencias respecto al término neblina.

La diferencia entre ambas es en términos de intensidad y geografía; aún cuando ambas condiciones representan una reducción de la visibilidad. En general niebla se refiere a una reducción de visibilidad de poca intensidad. El término neblina, se utiliza generalmente para describir una marcada reducción de la visibilidad dentro de ciudades o extensas áreas metropolitanas. La niebla, por otro lado, generalmente se refiere a una reducción de la visibilidad causada por un nivel de contaminación inferior.

#### 1.1.7.- Contaminantes del aire no tradicionales

En los tratamientos tradicionales de las fuentes de la contaminación del aire, los contaminantes son usualmente caracterizados como de constitución particulada o gaseosa en la naturaleza. La calidad del aire puede, sin embargo, ser modificada

por otros factores. Estos pueden incluir, por ejemplo, ruido, calor y radiación ionizante. Con la excepción del ruido, los contaminantes no tradicionales son relativamente un problema menor.

### Gases y partículas

Debido a que se conoce el impacto en la atmósfera, en la vegetación, en la salud humana y en los materiales, los contaminantes del aire tradicionales, gases y partículas, son objeto de mínimas investigaciones y atención para regularlos.

Aunque los términos: gases y partículas, son usados, para representar las tres fases de la materia. Las partículas representan dos fases, la sólida y la líquida. Cuando partículas sólidas o líquidas son dispersadas en la atmósfera, la suspensión resultante se conoce como un aerosol. Los aerosoles pueden reducir la visibilidad y afectar la salud humana.

Los aerosoles pueden generarse en varias formas. Por ejemplo, aerosoles, producidos por combustión y la subsecuente condensación de vapores metálicos, aerosoles polvo de la fragmentación de la materia, neblinas de la atomización de líquidos o condensación de vapores, y, humos de combustión incompleta de materiales orgánicos. El humo, es una mezcla de gases, partículas sólidas y vapor líquido.

Aunque las partículas son la manifestación más visible de contaminación del aire, ellas son sólo una parte del problema de emisiones, así del total de los contaminantes, 90% de la carga de contaminación liberada a la atmósfera es de naturaleza gaseosa, producto de la quema de combustibles y otros materiales, la fundición de minerales o la vaporización de líquidos volátiles o sólidos.

### 1.1.8.-Efectos de los contaminantes sobre la salud

La reacción de los individuos a una dosis de un contaminante es variable, y depende de factores tales como: edad, si el ser humano es sano, historia médica,

hábito de fumar, exposición ocupacional y factores hereditarios. También, las reacciones psicológicas a los contaminantes del aire, pueden ser colocadas en términos estadísticos para una población de composición especificada. Esto es, por supuesto, éticamente inaceptable; colocar sujetos humanos intencionalmente en experimentos controlados en laboratorio en los cuales se les supla de los contaminantes del aire que van en detrimento de su salud. Por esas razones, el conocimiento del efecto psicológico de los contaminantes en el sistema humano es inadecuado y primeramente se basa en observaciones de poblaciones humanas en su ambiente usual, cuando realizan sus actividades normales, y sujetos a la variación en la concentración de varios contaminantes producidos a su alrededor. Las observaciones sistemáticas de este tipo, son llamadas estudios epidemiológicos y estos son difícil de transformar de manera concluyente; porque no todos los factores pertinentes son observables y por la dificultad de seleccionar entre la muestra y las poblaciones de control. Esta situación está en contraste con los experimentos de laboratorio, en los cuales se coloca un conjunto particular de condiciones, que pueden ser repetidamente reconstruidas para permitir mediciones cuidadosas y análisis detallados(3).

## 1.2.- PARTICULAS

El material particulado suspendido en la atmósfera esta formado por una amplia variedad de compuestos químicos y por esto generan un amplio rango de reactividad química. Dos ejemplos de material particulado que se produce por combustion, son el hollin y la ceniza. Entre los resultados de la combustión incompleta de combustibles fósiles, que estan constituidos mayormente por carbón combinado con hidrógeno, se encuentran las cenizas que son obtenidas de la oxidación completa de los productos de combustión de los componentes metálicos de combustibles. Los procesos de manufacturación pueden emitir material particulado en una amplia variedad de composiciones, de acuerdo con la naturaleza de los materiales que son procesados. El rango de material particulado, en tamaño de partícula, es de  $10^{-3}\mu\text{m}$  a  $10\mu\text{m}$  aproximadamente. Las partículas con un diámetro de  $100\mu\text{m}$  tienen una velocidad de asentamiento de 50 cm/s y son por consiguiente, removidas con facilidad por la acción de la gravedad. Las partículas que tienen alrededor de  $1\mu\text{m}$  de diámetro, tienen el mayor poder de dispersión por unidad de área y ellas contribuyen en mayor grado a la contaminación atmosférica. El interior del pulmon humano es afectado por las partículas en un rango de 0.1 a  $1.0\mu\text{m}$  de diámetro aproximado. Las partículas en este rango de tamaño, constituyen el "polvo respirable".

Debido a que en los combustibles fósiles, hay una producción de cenizas y compuestos sulfurosos, se observa que frecuentemente el material particulado y dióxido de azufre, se encuentran junto a los productos de combustión.

De la masa total de contaminantes del aire estimada para 1973, aproximadamente el 9% esta en forma de partículas. Del total de 32.000.000 ton, los vehículos de motor producen 900.000 ton, la industria 17.000.000 ton, la producción de energía eléctrica 4.100.000 ton, las calderas industriales 6.900.000 ton, y la

incineración de desechos sólidos 3.000.000 ton. La materia particulada producida por las fuentes de emisión incluye: la sal de los océanos, cenizas volcánicas, productos de la erosión por el viento, polvo de las carreteras, productos de incendios forestales, el polen y las semillas de plantas. Para clasificar las partículas arrastradas por el viento se emplean diversos términos.

A pesar de que las partículas representan sólo el 9% de la masa total de los contaminantes del aire producidos por el hombre, para 1973, el riesgo potencial de este tipo de contaminantes aumenta. Las partículas representan un riesgo para los pulmones; incrementan las reacciones químicas en la atmósfera; reducen la visibilidad; aumentan la posibilidad de precipitación, la niebla y las nubes bloquean la radiación solar, lo cual ocasiona cambios en la temperatura ambiental y en las tasas biológicas de crecimiento de las plantas. La magnitud del problema en cada una de las áreas anteriores es una función del rango de tamaño de las partículas presentes en la atmósfera local, la concentración de las partículas y las composiciones química y física de las partículas, por lo cual es necesario examinar cada uno de estos factores.

En general, las partículas transportadas por el aire varían su tamaño desde 0,001 a 500  $\mu\text{m}$ , encontrándose que la mayor parte de la masa de partículas presentes en la atmósfera con una variación de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  muestran un comportamiento similar al de las moléculas y están caracterizadas por movimientos aleatorios causados por colisiones con las moléculas de gas. Las partículas mayores de 1  $\mu\text{m}$ , pero menores de 20  $\mu\text{m}$  poseen velocidades significativas de asentamiento; por tanto, el aire las transporta durante períodos relativamente cortos.

Es poco probable que se encuentre un equipo de colección que sea efectivo en la remoción de partículas en un intervalo tan amplio como el expuesto anteriormente. A pesar de que un tipo de colector determinado pueda eliminar partículas dentro del total del intervalo indicado, la eficiencia de remoción es, en la

mayoría de los casos, una función del tamaño de la partícula. Por ejemplo, un colector puede remover partículas de mayor tamaño en una amplitud dada con una eficiencia de cerca de 100%, pero la eficiencia del colector en la remoción de partículas de menor tamaño, puede estar muy cerca de 0%.

La concentración de partículas se expresa, usualmente, como la masa total de partículas en un volumen de gas. La unidad básica para la concentración de partículas es el microgramo por metro cúbico, a pesar de que la unidad de gramo por pie cúbico, esta bien establecida en la literatura más antigua.

### **1.2.1.- Fuentes de la Materia Particulada**

Hay datos para la concentración promedio de partículas, que se obtienen por muestreo de la atmósfera en buena parte de las ciudades del mundo.

Además de la concentración promedio de partículas en masa por volumen unitario, es importante determinar la distribución de tamaños por conteo de partículas y por volumen en la atmósfera urbana. Las partículas dentro del intervalo de 0 a 1  $\mu\text{m}$ , constituyen sólo 3% en masa ( o en volumen ). No obstante, el número de partículas dentro de dicho intervalo es abrumador, comparado con el resto de la muestra. Las partículas dentro de dicho intervalo son capaces de introducirse a los pulmones. Desde el punto de vista de la salud, no se trata principalmente de reducir la carga de polvo atmosférico total, en una muestra urbana, sino de disminuir el laborioso conteo de partículas en el intervalo de menores tamaños.

En general, las partículas presentes en la atmósfera en el intervalo de tamaños por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , se producen por condensación, mientras que las partículas mayores son el resultado de procesos tales como : trituración, pulverización o bien combustión. Los procesos de molienda en seco son rara vez eficientes en la producción de partículas menores de pocos micrómetros. La

combustión puede producir cinco tipos diferentes de partículas. Se forman de los modos siguientes:

1. El calor puede vaporizar materiales que se condensan posteriormente, produciendo partículas entre 0,1 y 1  $\mu\text{m}$ .

2. Las reacciones químicas del proceso de la combustión pueden producir partículas de cúmulos moleculares inestables, de tamaño menor que 0.1  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

3. Los procesos mecánicos pueden liberar cenizas o partículas de combustible de 1  $\mu\text{m}$  o mayores.

4. Si intervienen aspersiones de combustible líquido, puede que se escapen directamente cenizas finas.

5. La combustión parcial de los combustibles fósiles puede producir hollín.

Las fuentes estacionarias de emisión de partículas se pueden dividir en clases tales como domésticas y comerciales, industriales y de energía. Del total de partículas que se forma, aproximadamente del 85 al 90 por ciento provienen de las fuentes de producción de energía, y la mayoría de las fuentes de energía se deben al consumo de carbones bituminosos y de lignitos. Afortunadamente, con el uso de los precipitadores electrostáticos y otros dispositivos de control, más del 90% de estas emisiones potenciales se remueven en último término, antes de su descarga a la atmósfera.

Las cargas intermitentes de asfalto en la industria de la construcción, constituyen otra fuente potencial. Y la industria de producción de alimentos genera partículas por medio de procesos tales como, la preparación, fumigación, molienda y secado de granos.

La materia particulada emitida por los vehículos con motor a gasolina, consiste de carbón, ceniza metálica y aerosoles de los hidrocarburos. Las partículas de base metálica son el resultado del consumo de combustibles que contienen

compuestos de plomo antidetonantes. El carbón y los hidrocarburos no quemados, son el resultado de la combustión incompleta; y constituyen la materia particulada que descargan los motores diesel .

Se dice, acertadamente, que la prevención de la contaminación del aire, proveniente de fuentes industriales, se inicia dentro de la fábrica . No es necesario tener que depender de dispositivos de purificación de los gases y de chimeneas de descarga alta a fin de reducir las emisiones y dispersar y diluir las sustancias perjudiciales a concentraciones tolerables a nivel del suelo, cuando el control del proceso y del sistema sea efectivo en evitar la formación y descarga de los contaminantes al aire; a tal fin se presenta las siguientes opciones:

1. Tratamiento de los gases
2. Reubicación de la fuente
3. Sustitución del combustible
4. Cambios en el proceso
5. Práctica operatoria eficiente
6. Clausura de la fuente
7. Dispersión

#### **1.2.2.- Mecanismos de Eliminación de Partículas**

En el cuadro 1 se muestra un resumen de las diferentes fuentes de emisión, de material particulado y los respectivos métodos de eliminación, o remoción para su adecuado control.

**Cuadro 1.** Dispositivo de control de procesos industriales

Industria o proceso	Fuente de emisión	Partículas	Dispositivo de control
Siderúrgica	Horno, máquinas de sinterización	Oxido de hierro, polvo, humo	Ciclón, Filtro, precipitador electrostático, colector, húmedo
Fundición de hierro gris	Hornos, sistema de vibración, fabricación de núcleo	Oxido de hierro, humo, polvo aceitoso, vapores metálico	colector centrífugo seco
Metalurgia no Ferrosa	Fundiciones y hornos	Humo, vapores metálicos grasa	Precipitador electrostático filtro de tela
Refinería del petróleo	Regeneradores de catalizador e incinerador de lodos	Polvo del catalizador, cenizas de los lodos	Ciclón, precipitador electrostático
Cemento Portland	Hornos, secadores sistemas de manejo de materiales	Polvos de procesos y alcalino	Filtros de tela, precipitador electrostático, colector mecánico

Fábrica de papel Kraft.	Hornos de recuperación, hornos de cal, tanques de beneficio	Polvos de origen químico	Precipitador electrostático, lavador venturi
Manufactura ácidos - fosfórico, sulfúrico	Procesos térmicos acidulación de las rocas, molienda	Neblina ácida, polvos	Precipitador electrostático, eliminador de malla para la neblina
Manufactura de coque	Operación de las estufas, manejo de los materiales a templar	Polvos de carbón y de coque, alquitranes del carbón	Diseño, buenas condiciones de operación y mantenimiento
Vidrio y fibra de vidrio	Hornos, formación curado manejo	Neblina ácida, óxidos alcalinos, polvo, aerosoles	Filtro de tela, incinerador

---

Fuente: ( 4 )

### 1.2.3.- Concentraciones de Partículas

En el cuadro 2 tabla se presenta un resumen de los efectos ocasionados por las partículas , la concentración a la cual se producen dichos efectos y el tiempo de medición asociado a dicha concentración

**Cuadro 2** Efectos observados de las partículas

Concentración ( $\mu/m^3$ )	Condición de medición	Efectos
60 - 180	Media geométrica anual, con $SO_2$ y humedad	Aceleración en la corrosión de las láminas de acero y zinc
75	Media anual	Norma de calidad del aire
150	Humedad relativa menor del 70 por ciento	Visibilidad reducida a 5 millas
100 - 150	Humedad relativa menor del 70 por ciento	Luz solar directa reducida en un tercio
80 - 100	Con niveles de sulfatación de $30mg/cm^2/mes$	Puede ocurrir un aumento en la tasa de mortalidad de personas mayores de 50 años
100 - 130	Con $SO_2$ mayor de $120 \mu g/m^3$	Es posible que los niños experimenten un aumento en la incidencia de en- fermedades respiratorias

200	Promedio de 24h y SO <sub>2</sub> mayor de 250 µg/m <sup>3</sup>	La morbilidad de los obreros industriales puede ser causa de un aumento en el ausentismo
260	Máximo una vez en cada 24h	Norma de la calidad del aire ambiente
300	Máximo de 24h y SO <sub>2</sub> mayor de 630 µg/m <sup>3</sup>	En los pacientes con bronquitis crónica puede que se presente empeoramiento agudo de los síntomas
750	Promedio de 24h y SO <sub>2</sub> mayor de 715 µg/m <sup>3</sup>	Puede ocurrir un número excesivo de muertes, considerable aumento en algunas enfermedades

---

Fuente: ( 4 )

#### 1.2.4.- Efectos de las partículas en el aire sobre la salud humana

Las partículas, solas o en combinación con otros contaminantes representan un peligro grave para la salud. Los contaminantes entran al cuerpo humano principalmente por las vías respiratorias. Los daños a los órganos respiratorios pueden presentarse directamente, ya que se estima que más del 50% de las partículas entre 0.01 y 0.1 µm que penetran a las cavidades pulmonares se depositan en las mismas.

El efecto tóxico de las partículas, se puede producir de cualquiera de las tres maneras siguientes:

1. La partícula puede ser intrínsecamente tóxica debido a sus características químicas y/o físicas inherentes .

2. La partícula puede interferir con los mecanismos que despejan usualmente, el aparato respiratorio.

3. La partícula puede actuar como un conductor de una sustancia tóxica absorbida o adsorbida.

Es extremadamente difícil obtener una relación directa entre la exposición a varias concentraciones de partículas y los efectos resultantes sobre la salud del ser humano. La magnitud del tiempo de exposición es importante. Se observa en la mayoría de los casos, que la exposición a las partículas en combinación con otros contaminantes, como el  $\text{SO}_2$ , produce un mayor daño a la salud que la exposición separada a cada uno de estos contaminantes. Además, es difícil reproducir en el laboratorio las condiciones exactas que prevalecen en el ambiente.

Se hace necesario a la fecha, tener que depender de los análisis estadísticos de datos, tales como: el aumento en los ingresos en hospitales y clínicas, inasistencias en el trabajo y las escuelas, y de la mortalidad; además de, los limitados datos correspondientes a las concentraciones medidas de los contaminantes atmosféricos que prevalecían durante los períodos a que estuvo sometido el paciente. Estos datos indican una relación entre los aumentos de la concentración de partículas y los aumentos en el número de enfermos en las clínicas y hospitales, debido a , afecciones cardíacas, bronquitis, asma, pulmonía, enfisema y otras semejantes. Las defunciones de personas ancianas, aquejadas de afecciones cardíacas muestran también un aumento durante los períodos en que la concentración de partículas es extremadamente mayor durante varios días. Un

creciente volumen de evidencias, indican que gran parte de las partículas en la atmósfera son de naturaleza carcinogénica, especialmente cuando se asocia con el tabaquismo.

A continuación se presentan registros obtenidos de la concentración de partículas totales suspendidas por el M.A.R.N.R durante el primer trimestre del año 1991.

**Tabla 1**

**Concentración Promedio Mensual de Partículas Totales Suspendidas en el valle de Caracas**  
Unidad de medida  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	<u>Estación</u>				
	El Silencio	La Yaguara	El Cementerio	Los Ruices	LaTrinida
Enero	52 (44 - 61)	48 (26 - 89)	21 (6 - 75)	84 (66 - 106)	20 (17 - 24)
Mes Febrero	77 (56 - 100)	86 (74 - 101)	25 (20 - 32)	83 (47 - 131)	45 (40 - 55)
Marzo	74 (74 - 101)	64 (40 - 108)	67 (39 - 114)	87 (32 - 185)	47 (22 - 67)

Valores entre paréntesis : (valor menor - valor mayor)  
límite permisible :  $75 \mu\text{g} / \text{m}^3$

Fuente ( 10 )

### 1.3.- DIOXIDO DE NITROGENO

#### 1.3.1.- Fuentes

Hay cuatro formas gaseosas de nitrógeno en la atmósfera. Estas incluyen nitrógeno gas ( $N_2$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), óxido nítrico ( $NO$ ), y dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ). El nitrógeno gas, por supuesto, es el mayor componente gaseoso en la atmósfera, contando con 78% de la masa atmosférica. El óxido nítrico y dióxido de nitrógeno se identifican como importantes contaminantes de la parte baja de la atmósfera. Estos, son especies gaseosas formadas en los procesos de combustión donde el nitrógeno y oxígeno atmosférico son sometidos a altas temperaturas. Estas especies están presentes en el aire libre de contaminación en concentraciones de 0.2 a 2 ppb para  $NO$  y 0.5 a 4 ppb para  $NO_2$ ; su tiempo de residencia en la atmósfera está estimado en 4 y 3 días, respectivamente.

El dióxido de nitrógeno es un gas coloreado, de color amarillo-naranja claro a rojo-marrón a menores y mayores concentraciones, respectivamente. Tiene un olor astringente irritante. Es también relativamente tóxico y debido a que se oxida fácilmente es extremadamente corrosivo. El dióxido de nitrógeno se puede producir por oxidación del  $NO$ . A menores niveles de concentración atmosférica de  $NO$ , la reacción es lenta y sólo una proporción del 25%, del total de  $NO$ , sufre esta conversión. Los procesos fotoquímicos son los que producen mayor conversión de  $NO$ , envolviendo hidrocarburos, ozono, aldehídos, monóxido de carbono y otros compuestos.

Debido a que el  $NO_2$  es coloreado, éste absorbe luz. Esta absorción de luz da como resultado la fotólisis del  $NO_2$ , la cual indica un espectro complejo de eventos fotoquímicos.

### 1.3.2.- Concentraciones de NO<sub>x</sub>

Los óxidos de nitrógeno generalmente se denominan NO<sub>x</sub>.

Los niveles inferiores de concentración de NO y NO<sub>2</sub> en el ambiente son de 0.5 y 1.0 ppb respectivamente. En áreas urbanas, la concentración promedio para una hora de NO pueden ser de 1 a 2 ppm, con niveles máximos de NO<sub>2</sub> de 0.5 ppm. La tasa de decaimiento del NO<sub>x</sub> es rápida, ya que el aire se mueve fuera de las áreas urbanas, a las áreas rurales, produciendo concentraciones de niveles mínimos.

Los niveles atmosféricos de NO son relativos al ciclo de transporte / trabajo, con las máximas concentraciones observadas a tempranas horas de la mañana y al final del día laboral. Las mayores concentraciones de NO en la mañana se observan varias horas después a los niveles máximos de NO<sub>2</sub> producidos por oxidación química y fotoquímica del NO.

Los niveles atmosféricos de NO y NO<sub>2</sub>, muestran también variaciones estacionales. Las emisiones de NO son mayores durante los meses de invierno, ya que se incrementa el uso de combustibles para calentamiento. Además, la conversión de NO a NO<sub>2</sub> es relativa a la intensidad solar, por consiguiente se puede esperar más NO<sub>2</sub> durante el verano y en los días soleados.

Los óxidos de nitrógeno actúan sobre los vegetales a concentración de 0.2 a 0.6 ppm en el aire, pero en esta situación, aún cuando hay cambios, no parecen producirse perturbaciones graves en su fisiología y en su anatomía.

Sin embargo, si la exposición se prolonga durante cierto período de tiempo, los sistemas foliares se resienten, y aparecen alteraciones diversas, como defoliaciones y clorosis. Si la concentración es del orden de 2 a 10 ppm, las perturbaciones se manifiestan más intensamente.

Los óxidos de nitrógeno actúan sobre la fotosíntesis provocando inhibiciones de ella. Si la concentración es mayor, también perturba el crecimiento. Estos óxidos,

óxidos, normalmente, terminan su ciclo incorporándose al suelo, por lo que la vegetación, puede actuar sobre la distribución de los óxidos de nitrógeno en una zona contaminada.

La luz solar es un factor básico en la absorción de los óxidos de nitrógeno, principalmente debido a la intensificación de la transpiración, hecho que coincide con las horas del día de máxima intensidad lumínica. ( 2 )

### **1.3.3.- Mecanismos de eliminación de NOx**

La principal fuente de eliminación de NO es la conversión química y fotoquímica a NO<sub>2</sub>. El dióxido de nitrógeno se remueve por diferentes mecanismos; el principal, es permitir que ocurra una oxidación fotoquímica a nitratos. Luego se remueven los nitratos por procesos de precipitación, deposición seca, o superficie de absorción.

### **1.3.4.- Efectos sobre la salud**

Los pocos datos existentes acerca de los efectos sobre la salud de NO y NO<sub>2</sub>, son producto de la exposición a éstos compuestos, usualmente unida a la exposición a otros contaminantes. Se sabe que se incrementa la obstrucción de las vías de paso de aire a los pulmones cuando ocurren exposiciones moderadas a NOx. Exposiciones a concentraciones de NO<sub>2</sub> mayores a las que se observan en la atmósfera pueden causar la muerte. Como conclusión de un estudio epidemiológico realizado en Tennessee, se observa que la tasa de mortalidad son mayores que la normal si la concentración de NO<sub>2</sub> excede a los 0.06 ppm. A pesar de que este estudio es fuertemente criticado, es una de las pocas fuentes de datos acerca de los efectos del NO<sub>2</sub> sobre la salud.

Respecto de la percepción de olor, la concentración más baja de dióxido de nitrógeno fue de aproximadamente de  $200\mu\text{g} / \text{m}^3$  ( 0,11 ppm ).El nivel más bajo de disminución de la adaptación a la oscuridad se notificó en  $140 \mu\text{g} / \text{m}^3$  (0,074 ppm).

( 3 )

A continuación se presentan registros obtenidos de la concentración de dióxido de nitrógeno por el M.A.R.N.R durante el primer trimestre del año 1991

**Tabla 2**

Concentración Promedio Mensual de Dióxido de Nitrógeno en el valle de Caracas  
Unidad de medida :  $\mu\text{g} / \text{m}^3$

		<u>Estación</u>				
		El Silencio	La Yaguara	El Cementerio	Los Ruices	La Trinidad
	Enero	54 (39 - 73 )	40 (14 - 41)	32 (10 - 37)	45 (19 - 55)	28 (14 - 55)
Mes	Febrero	72 (34 - 69)	52 (20 - 62)	42 (19 - 44)	50 (31 - 55)	35 (12 - 40)
	Marzo	68 (40 - 75)	36 (22 - 55)	53 (18 - 55)	48 (21 - 53)	30 (25 - 48)

Valores entre paréntesis : (valor menor - valor mayor)

límite permisible :  $100 \mu\text{g} / \text{m}^3$

Fuente ( 10 )

#### 1.4.- DIOXIDO DE AZUFRE

De los contaminantes del aire que se encuentran en la atmósfera, los óxidos de azufre (  $\text{SO}$  y  $\text{SO}_2$  ) reciben especial atención, más que cualquier otro contaminante excepto quizás el material particulado ( polvo ) . La gravedad del problema, en base a los efectos en las personas, animales y vegetación que este contaminante origina, es un asunto sobre el cual hay diversidad de opiniones.

En cuanto a la cantidad de dióxido de azufre emitida, se logra un consenso. Se han realizado diversidad de estimaciones; el consenso es que la emisión en Estados Unidos en 1970 está sobre las 35.000.000 Ton. Datos similares para otros lugares del mundo, que no son evaluables, pero que se sospechan, dan una emisión de mayor peso en los países industrializados, particularmente en el valle Ruhr en Alemania y en Tokyo, Japón. La emisión se va incrementando a una tasa significativa. La emisión potencial para el año 2000 se estima en más de tres veces la de 1970.(19)

El  $\text{SO}_2$  es un gas incoloro, que tiene un olor picante y es detectable al gusto en concentraciones de 0,3 a 1,0 ppm. La concentración natural de  $\text{SO}_2$  es reducida porque este reacciona con facilidad. Experiencias de laboratorio, demuestran la oxidación del  $\text{SO}_2$  en el aire para formar  $\text{SO}_3$ , en presencia de la luz del Sol o de radiación ultravioleta en la región de 300 a 400 nm. Esta reacción es acelerada por la presencia de hidrocarburos y dióxido de nitrógeno. El trióxido de azufre, en cambio, se combina con la humedad atmosférica para formar gotas de ácido sulfúrico, diluido en una humedad por debajo de 100%. Estas gotas dispersan la luz eficientemente y contribuyen por consiguiente a la niebla atmosférica y a la disminución de la visibilidad. Las gotas de ácido sulfúrico se combinan rápidamente con otras especies para formar sulfatos, los cuales eventualmente son llevados a la tierra por la lluvia. Se estima que los sulfatos son de 5 a 20 % del total de material particulado, presente en la atmósfera .

Una variedad de compuestos de azufre son liberados a la atmósfera tanto por fuentes naturales como antropogénicas. Los más importantes de ellos son los óxidos de azufre (  $\text{SO}_x$  ) y el sulfuro de hidrógeno (  $\text{H}_2\text{S}$  ). A pesar de que por las erupciones volcánicas ocurren emisiones significativas de  $\text{SO}_x$ , las fuentes antropogénicas son principalmente responsables por las emisiones a la troposfera

#### 1.4.1.- Fuentes de óxidos de nitrógeno

Prácticamente todo el  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  proviene de la combustión que produce naturalmente compuestos de azufre, bien sea como azufre elemental, como constituyente de un mineral crudo o un material fósil carbonáceo. Como ejemplo tenemos; compuestos orgánicos de azufre en el carbón y el petróleo, y como un constituyente del carbón, sulfuro de hidrógeno (  $\text{H}_2\text{S}$  ) como gas ácido natural, y sulfuro de metales crudos. Las razones para la oxidación de estos materiales son variadas; el elemento azufre y la pirita al quemarse forman  $\text{SO}_2$  en el proceso de producción de ácido sulfúrico; los metales crudos son calentados quemando continuamente el azufre y recuperando el metal como elemento ( por ejemplo, zinc, cobre y plomo ), el  $\text{H}_2\text{S}$  es separado del gas natural y parte de este es quemado a  $\text{SO}_2$ , como un paso en la conversión al elemento azufre; el carbón y el aceite se queman para calefacción y para producción de energía. En la mayoría de los casos, estos procesos incluyen una unidad para la recuperación del  $\text{SO}_2$  de la corriente de gas emitida, por esto, aún cuando los productos primarios son azufre y ácido sulfúrico, la concentración de  $\text{SO}_2$  en el gas es significativa, como para hacer de la recuperación una operación rentable. La incineración de combustibles carbonáceos, es una excepción; los gases de salida de las unidades recuperadoras de calor son diluidos en  $\text{SO}_2$ , lo cual no se realiza normalmente para remover el contaminante de las chimeneas de gas. ( 8 )

El problema se centra mayormente, en las plantas de energía y en las plantas con quemadores de carbón; el futuro de la obtención de energía basada en carbón es de una mayor consideración. Con la excepción del aceite, los otros competidores del carbón como fuentes de energía, la hidroeléctrica y la nuclear, no producen  $\text{SO}_2$  y por consiguiente, una vía para la reducción del problema es adoptar estas fuentes alternas u otras de características similares. El potencial hidroeléctrico está próximo a extinguirse y no se espera apoyo a su desarrollo, por lo cual el problema se complica.

Sin embargo, la energía nuclear está creciendo rápidamente. Se estima que para el año 2000, la mitad de la energía eléctrica se genere por el método nuclear; la producción de energía con carbón más otro combustible fósil está disminuyendo, en alrededor de 30%.

De las cuatro estados conocidos de los óxidos de azufre, sólo el  $\text{SO}_2$  se encuentra en niveles apreciables en la fase gaseosa en la tropósfera. El trióxido de azufre (  $\text{SO}_3$  ) se emite directamente dentro de la atmósfera en la fundición de metales crudos y en la utilización de combustibles fósiles, y también es producido por la oxidación del  $\text{SO}_2$  en la atmósfera. Debido a la afinidad que éste tiene con el agua, se convierte rápidamente en ácido sulfúrico.

#### **1.4.2.- Concentraciones de $\text{SO}_2$**

Los niveles mínimos de  $\text{SO}_2$  son muy bajos, alrededor de 1ppb. En áreas urbanas las concentraciones por hora varían de menos de 0.1ppm a 0.5 ppm. Las máximas concentraciones en un rango de 1.5 a 2.3 ppm se reportan en las cercanías de grandes fundidoras de metales no ferrosos. ( 8 )

**Tabla 3** Concentraciones de SO<sub>2</sub> ( 1974 )

Lugar	Concentración (µg/m <sup>3</sup> )	
	Media aritmética anual	Media diaria máxima
Bruselas	107	347
Francfort	119	455
Londres	150	503
Madrid	161	763
Praga	126	482
Roma	108	600
Zagreb	173	893

Fuente ( 15 )

**1.4.3.- Mecanismos para eliminar el SO<sub>2</sub>**

El SO<sub>2</sub> puede removerse de la atmósfera directamente por procesos de humedecimiento y secado. La efectividad de la remoción por secado en tierra, vegetación y superficies de agua es influenciada por la gran solubilidad del SO<sub>2</sub> en agua. Esta solubilidad también influencia el éxito ( en las nubes ) y fracaso ( debajo de las nubes ) de los procesos de remoción.

Además de los procesos de eliminación que envuelven al SO<sub>2</sub> en fase gaseosa, la conversión de SO<sub>2</sub> a aerosoles de sulfato, también representa un eficiente proceso de eliminación. Estos aerosoles de sulfatos pueden ser removidos de la atmósfera por humedecimiento o secado.( 8 ),

de combustibles fósiles. El difundido uso del carbón, durante el último siglo, da como resultado que esta mezcla se haga una combinación común de contaminantes encontrados en las principales ciudades del mundo.

Por esta razón se tiene una amplia experiencia, con esos materiales. Generalmente, se reconoce que los contaminantes gaseosos en presencia de partículas respirables, aumentan su impacto negativo en el sistema respiratorio. Así, para concentraciones de  $\text{SO}_2$  entre 0.037 y 0.092 ppm, con concentraciones de partículas de  $185 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , representan niveles que causan una creciente frecuencia de enfermedades del pulmón. Datos de contaminación en Inglaterra, indican que un promedio de 24h a 0.25 ppm de  $\text{SO}_2$  con  $750 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de partículas de humo es acompañado por un incremento en la tasa de mortalidad diaria. Se observa un agudo incremento en muertes por bronquitis y en las personas ancianas contribuye a aumentar la mortalidad.( 3 )

#### **1.4.4.- Efectos sobre la salud**

Ningún otro contaminante ha sido tan intensamente estudiado como los óxidos de azufre; no obstante, son muchas las preguntas que quedan sin respuesta concerniente a los efectos de dióxido de azufre sobre la salud. Como los óxidos de azufre tienden a presentarse en los mismos tipos de atmósfera contaminada con partículas y la alta humedad relativa, pocos estudios epidemiológicos han sido capaces de diferenciar adecuadamente los efectos de este contaminante.

Varias especies animales, incluyendo el hombre, reaccionan con broncoconstricción ante el  $\text{SO}_2$ ; este efecto sobre los bronquios se puede evaluar en términos de un ligero aumento en la resistencia en el conducto de aire. La mayoría de los individuos muestran una reacción al  $\text{SO}_2$  a concentraciones de 5ppm o mayores, y algunos individuos manifiestan ligeros efectos a 1 ó 2 ppm. El ácido sulfúrico es un irritante mucho más potente para el hombre que el dióxido de azufre;

por tanto la mayoría de los estudios tratan de materiales sulfurosos combinados más bien que con sólo el SO<sub>2</sub>. Los análisis de numerosos estudios epidemiológicos indican claramente una asociación entre la contaminación del aire, según se mide por la concentración del SO<sub>2</sub> acompañado por partículas y humedad relativa y efectos sobre la salud de gravedad variable.

En el cuadro 3. se presentan datos típicos de concentración y efectos asociados sobre la salud. Como se puede observar de estos datos, el óxido de azufre en combinación con las partículas y humedad relativa es un peligro potencialmente serio para la salud.

**Cuadro 3 .Efectos del SO<sub>2</sub> a diversas concentraciones**

Concentración de SO <sub>2</sub>	Efectos
0,03 ppm, promedio anual	Normas para la calidad del aire de 1974, lesiones crónicas en plantas.
0,037 - 0,092 ppm, media anual.	Puede haber, acompañadas por partículas a una concentración de 185 µg / m <sup>3</sup> , un aumento en la frecuencia de síntomas.
0,11 - 0,19 ppm, media en 24 horas	Con un bajo nivel de partículas puede haber un aumento en la admisión de personas de edad mayor en los hospitales, debido a trastornos respiratorios. Aumento en la tasa de corrosión de los metales.
0,19 ppm, media en 24 horas	Puede haber un aumento en la mortalidad con bajos niveles de partículas
0,25 ppm, media en 24 horas	Puede haber un aumento en la tasa diaria de mortalidad, acompañado por partículas a una concentración de 750 µg / m <sup>3</sup> ( datos de fuentes británicas ); una marcada elevación en la tasa de morbilidad.

horas

0,3 ppm, 8 horas

0,52 ppm, promedio en  
24 h

de mortalidad, acompañado por partículas a una concentración de  $750 \mu\text{g} / \text{m}^3$  ( datos de fuentes británicas ); una marcada elevación en la tasa de morbilidad.

Algunos árboles muestran lesiones.

Puede haber un aumento en la mortalidad, acompañado por la presencia de partículas; puede ocurrir aumento en la tasa de mortalidad.

---

FUENTE ( 19 )

## **1.5.- PLOMO**

### **1.5.1.- Fuentes de plomo**

Entre los habitantes de las áreas metropolitanas de Venezuela se registran altos niveles de plomo en la sangre. El 85% tiene su origen en el tetraetilo de plomo contenido en la gasolina. En todas las ciudades donde se realizan mediciones de este contaminante en la sangre, su nivel aparece por encima de lo permitido según los parámetros internacionales.

Los compuestos de plomo, los cuales son liberados en la atmósfera por vehículos automotores, que queman gasolina con plomo, son objeto de análisis y regulación específica. Entre el 70% y 80% del plomo en la gasolina se libera a la atmósfera, la fracción remanente, se retiene en el motor y en su sistema de lubricación. El plomo liberado por el tubo de escape del automóvil está en su mayoría combinado con compuestos halogenados, los cuales son convertidos a óxido de plomo y carbonatos en la atmósfera. Alrededor del 50% del material particulado en la atmósfera que transporta compuestos que contienen plomo, está contenido en el rango de tamaño menor de  $5\mu\text{m}$  de diámetro.

Parte del plomo que es transportado por el aire se origina en fundiciones, localizadas en áreas con poca densidad de población, que refinan plomo metálico y cobre.

El 85% de la contaminación por plomo, proviene de los aditivos a base de plomo, el resto proviene de la pintura, agua potable, biocidas, comidas enlatadas y por otras industrias.

Cada año, los humanos expulsan al aire 450.000 ton de plomo; que al ser comparadas con las 350.000 ton de las fuentes naturales dan una idea de la magnitud del problema. Más de la mitad, se origina por el parque automotor. El aditivo para la gasolina, en forma de tetraetilo de plomo, es tres veces más tóxico

que el plomo en forma elemental. Su sólo contacto causa quemaduras en la piel e irritación en las mucosas.

Por si esto fuera poco, 62.75% de los recién nacidos en áreas urbanas presentan niveles por encima de los permitidos, pues el plomo es transmitido por vía umbilical.

### **1.5.2.- Mecanismos para eliminación del plomo**

El plomo es un veneno acumulativo difícil de eliminar del cuerpo. Una vez ingerido a través de alimentos o absorbido a través de la piel, llega al torrente sanguíneo, pasa a los tejidos blandos, incluyendo los riñones y el cerebro, y a los tejidos duros como los huesos y dientes. Del 50 a 60% del plomo ingerido se elimina en un tiempo relativamente corto; el resto se acumula en los huesos, donde tiene una vida estimada de 20 años, mayor que cualquier otra toxina.

Este elemento producto de las emisiones y descargas generadas de las actividades humanas puede acumularse en el suelo, en las cercanías de vías de comunicación, y, como consecuencia, se puede depositar en los vegetales próximos al área. Generalmente el plomo sedimenta sobre las hojas de las plantas y es eliminado hasta 65% por lavado simple, no habiéndose observado penetraciones en los tejidos foliares internos. El consumo humano de cereales y hortalizas próximos a vías de comunicación, puede aumentar el contenido de plomo en la sangre de los seres humanos en 1.5%, con lo cual la perturbación no parece ser grave.

### **1.5.3.- Concentraciones de plomo**

Algo que no ayuda a resolver el problema, es que pasa desapercibido hasta que su dimensión es tal que los efectos son evidentes y en algún caso irreparables.

El plomo es un elemento poco abundante en la atmósfera, en condiciones normales, del ambiente. La corteza terrestre sólo contiene 0.0016% en comparación con otros metales.

El nivel de plomo, en la actualidad, en los seres humanos, es de 500 y 1000 veces mayor al que existía antes de la revolución industrial.

#### **1.5.4.- Efecto del plomo en el ser humano**

Dosis menores que podrían parecer inofensivas, van teniendo un efecto acumulativo en el organismo. Los niños menores de 6 años, incluyendo los fetos, son dos veces más sensibles al envenenamiento, pues absorben una mayor cantidad por unidad de peso, tanto a través del aire como de los alimentos. Hasta esta edad, el sistema nervioso se está desarrollando y el plomo actúa como una neurotoxina, alterando la transmisión de los impulsos nerviosos. Los niños que viven en zonas urbanas ingieren diariamente unos 160 mg de plomo, de los cuales 75 mg son absorbidos por los tejidos.

Efectos neurotóxicos: aún exposiciones relativamente bajas ocasionan disminución de la inteligencia, pérdida de la memoria a corto plazo; disminución de las habilidades de lectura y deletreo; disminución de las funciones visomotoras, así como en el tiempo de respuesta, inhibe la comunicación entre las neuronas; disminuye la conducción nerviosa; causa pérdida parcial de la audición; hiperactividad y problemas de conducta.

El envenenamiento por plomo del sistema nervioso, o, encefalopatía por plomo, produce lesiones cerebrales debido a inflamaciones al escaparse líquido de las arterias o por destrucción directa del tejido nervioso. Un ataque de encefalopatía aguda puede causar retardo mental profundo y otras formas de daños neurológicos permanentes.

**Daños metabólicos:** inhibe la acción de ciertas enzimas, por lo que el cuerpo reduce la producción de hemoglobina y con ello la capacidad de llevar oxígeno al resto de los tejidos, lo que se traduce en anemia generalizada. Además, afecta severamente el funcionamiento de los riñones y disminuye la habilidad de absorber hierro y calcio y de metabolizar la vitamina D.

**Efectos sobre el aparato circulatorio:** se ha hallado una correlación directa entre los niveles de plomo y la hipertensión e irritabilidad.

**Efectos sobre la reproducción:** afecta la capacidad de ovulación, retrasa la madurez sexual, genera impotencia, esterilidad y provoca abortos espontáneos. Ocasiona que se produzcan espermatozoides estructuralmente anormales. **Cáncer:** según investigaciones realizadas, el plomo causa cáncer en ratas de experimentación y este metal ha sido clasificado por EPA, como un probable cancerígeno en seres humanos.

A continuación se presentan registros obtenidos de la concentración plomo en partículas totales suspendidas por el M.A.R.N.R durante el primer trimestre del año 1991.

**Tabla 4**

Concentración Promedio Mensual, Promedio Trimestral y rango de plomo en partículas totales suspendidas en el valle de Caracas  
Unidad de medida  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

	<u>Estación</u>					
	El Silencio	La Yaguara	El Cementerio	Los Ruices	La Trinidad	
Mes	Enero	1.6 (1,2 - 2,0)	1.3 (1,0 - 1,6)	0,7 (0,4 - 1,1)	1.2 (1,1 - 1,4)	0,4 (0,3 - 0,4)
	Febrero	1.3 (0,7 - 2,3)	0,9 (0,8 - 1,0)	0,4 (0,4 - 0,5)	1,4 (1,3 - 1,9)	0,5 (0,3 - 0,9)
	Marzo	1.2 (0,4 - 2,0)	1,0 (0,8 - 1,4)	0,7 (0,4 - 0,9)	0,9 (0,5 - 2,0)	0,6 (0,4 - 1,5)
Promedio Trimestral	1.4 (0,4 - 2,3)	1,1 (0,8 - 1,6)	0,6 (0,4 - 1,1)	1,1 (0,5 - 2,0)	0,5 (0,3 - 1,5)	

Valores entre paréntesis : (valor menor - valor mayor)

límite permisible :  $2 \mu\text{g} / \text{m}^3$  Fuente ( 10 )

## **1.6.- REDES DE MEDIDA DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA.**

### **1.6.1.- Generalidades**

En los últimos años se ha producido un fuerte desarrollo y utilización de equipos de medida de la calidad del aire, que permiten estudiar la evolución de la misma en el tiempo. En principio estas medidas se realizan de una manera discontinua y aislada, pero la necesidad de unificar criterios, permite la aparición de las primeras redes de medida.

Una red de medida de la contaminación, es un conjunto de estaciones o puestos de medición, provisto cada uno de una serie de aparatos captadores, mediante los cuales se obtienen muestras para posterior análisis o bien medidas directas; esta obtención se lleva a cabo de manera continua o con una periodicidad determinada.

Ciertos tipos de captadores se colocan, con frecuencia, en todas las estaciones, mientras que otros sólo se instalan en algunas de ellas. En ciertos casos habrá puestos, reducidos, a un solo captador. La condición necesaria para que este conjunto de estaciones constituya una red, estriba, en que los resultados de sus mediciones se centralicen, a fin de permitir el tratamiento de las fuentes emisoras de contaminantes y utilización conjunta de los mismos. Para que esta utilización sea efectiva, la red debe ser homogénea en cuanto al tipo de aparatos y condiciones de instalación, con el objetivo de que los resultados sean coherentes.

Las redes son la respuesta a un problema de contaminación; generalmente se encuentran colocadas en zonas intensamente contaminadas como son: grandes concentraciones urbanas, polos densamente industrializados o bien industrias aisladas que producen una cantidad considerable de contaminantes. La complejidad y finalidad de cada red varia dependiendo de la zona donde se ubique.

El principal objetivo de una red, es funcionar como dispositivo de vigilancia y control. Esta vigilancia tiene varias finalidades posibles que se puedan encuadrar en dos clases:

*a.) Informar*

- A la Administración Pública , con objeto de que este conocimiento sirva para el establecimiento y modificación, si es preciso, de una política a escala local y nacional a corto, medio y largo plazo.
- A los establecimientos causantes de la contaminación , de tal manera que controlen y reduzcan sus emisiones.
- A los responsables de la Ordenación Territorial y Planeamiento Urbano, en cuanto las informaciones proporcionadas por la red permitan elegir la localización más adecuada, de los nuevos núcleos urbanos o industriales.
- A organismos encargados de ciertos tipos de investigación, tales como las que se refieren a efectos sobre la salud pública o la vida vegetal y las que se relacionan con los problemas de difusión y transporte de los contaminantes.
- Al público en general.

*b.) Prevenir*

- En este aspecto las redes deben servir para prever el comienzo y evolución a corto plazo de los períodos de contaminación prevista, con el objeto de evitar situaciones peligrosas para la salud de la población. Estas situaciones deben regularse por la Administración Pública, mediante leyes que determinen los casos de emergencia y las medidas correctivas a adoptar si dichas emergencias se presentan . Las redes funcionan así como base de un sistema de alerta.

### 1.6.2.- Clasificación.

Las redes pueden clasificarse atendiendo a distintos aspectos :

#### Por sus objetivos

##### - Redes de vigilancia.

Se limitan a proporcionar información de forma más o menos continua , sobre la evolución del problema de la contaminación .

##### - Redes de alerta.

Permiten el conocimiento de los niveles de contaminación actualizados, y llevan dispositivos de alarma que funcionan cuando la situación presenta una serie de aspectos peñados , con el objeto de evitar prolongados períodos con niveles alarmantes de contaminación y por ende, riesgosos desde el punto de vista sanitario.

#### Por su estructura técnica.

##### - Redes con centralización automática.

En este, punto se pueden agrupar redes cuyo grado de complicación es variable. Las más simples son aquellas en que la captación de muestras se lleva a cabo manualmente. Estas muestras se captan periódicamente ( mensual o diaria ) y se valoran después en un laboratorio central. Se obtienen de esta forma valores medios del período durante el que se muestrea.

En este grupo se encuentran los sistemas de captación, que obtienen muestras automáticamente y proporcionan también en forma automática y continua las medidas de concentración de los contaminantes en esas muestras sobre una escala graduada. Estos valores instantáneos quedan reflejados sobre un

mecanismo registrador, con cierto grado de complejidad, para su posterior estudio y archivo.

- Redes con aparatos de medida automáticos centralizados por teletransmisión o redes automáticas propiamente dichas.

Están compuestas por una serie de estaciones remotas, cuyos sensores miden automáticamente y de forma continua las concentraciones de los contaminantes y el valor de los parámetros meteorológicos, y por una estación central provista de un ordenador.

#### Por su configuración

- Redes de configuración geométrica.

Son propias de zonas urbanas con fuentes numerosas, cuyas emisiones son relativamente análogas, pero no localizables en el tiempo y en el espacio. Si las diferencias de relieve no son notables, la distribución de los contaminantes a nivel del suelo es muy uniforme y en especial la del  $\text{SO}_2$ . En estos casos las estaciones de medida pueden distribuirse de modo regular salvo que otras razones, como facilidad de conexión o de mantenimiento, aconsejen otra.

- Redes de configuración no regular.

Son características de núcleos industriales con fuertes contaminantes individualizados. Se instalan en zonas donde el reparto superficial de la contaminación no es regular

- Redes de configuración mixta.

Este tipo es frecuente en aglomeraciones urbanas, que son a la vez núcleos industriales. En este caso, parte de las estaciones suelen contornear la zona

industrial, según una disposición irregular, determinada por la distribución superficial de la contaminación y, normalmente, dispone de un dispositivo de alarma, mientras que el resto de las estaciones se reparten sobre la parte urbana en función de la densidad de habitantes y pueden adoptar una distribución geométrica.

#### Por la clase de las medidas realizadas

##### - Redes para medida de emisiones.

Su instalación suele limitarse a vastos complejos industriales. Normalmente son reducidas, de poca extensión, número de puntos de medida y variedad de contaminantes a medir que otro tipo de redes y se colocan en las fuentes emisoras de importancia.

##### - Redes para la medida de valores de inmisión.

Informan sobre la calidad del aire que respira la población. Requieren sensores de gran sensibilidad ya que han de apreciar concentraciones mínimas.

#### **1.6.3.- Estudios previos a la implantación de una red :**

##### Conveniencia de instalación.

Cuando en una cierta zona se haya decidido la conveniencia de implantar una red, deben realizarse previamente una serie de estudios, la mayoría de los cuales son complementarios entre sí. En general, todos tienen por finalidad el conocimiento de la naturaleza y distribución más frecuente de los contaminantes en la zona.

*Estudios destinados a determinar las causas de la contaminación existente en la zona.*

Estos estudios permiten hacer un pronóstico de cuales son los posibles contaminantes presentes y de sus concentraciones previsibles. Son , entre otros, los siguientes :

- Investigación de la naturaleza, número y ubicación de los focos de contaminación.: Lo deseable es elaborar una relación completa de los establecimientos industriales, en la que se debe especificar la identidad y el volumen de contaminantes que emite cada una de las industrias .
- En las zonas urbanas conviene disponer también datos que permitan conocer su densidad superficial, así como la naturaleza y volumen de los combustibles utilizados.
- Valoración sobre la importancia y distribución de la circulación automovilística, si es que el lugar donde se trata de implantar la red es un núcleo urbano.

*Estudios destinados a conocer los contaminantes más comunes a nivel del suelo*

Se pueden destacar las siguientes:

- Estudio de las características meteorológicas de la zona, pues éstas son de manera preponderante las causas de la difusión de los contaminantes. Interesa conocer el tipo de clima, régimen de vientos, precipitaciones y temperaturas.
- Estudio topográfico del lugar que va a cubrir la futura red.

## **Vigilancia de la calidad del aire en América Latina.**

### **1.6.4.- Redpanaire.**

La Red Panamericana de Muestreo Normalizado de la Contaminación del Aire ( REDPANAIRES ), establecida por el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS) , dependiente de la Organización Panamericana de la Salud (OPS) en 1967, publica sus resultados finales en 1982 (3). Datos procedentes de más de 100 estaciones instaladas en todo el continente indican que 70 % de las muestras de partículas de polvo sedimentado, 20 % de las de polvo en suspensión y 28% de las de SO<sub>2</sub> correspondían a niveles mayores a los de referencia, es decir, a una contaminación excesiva.

Desde 1968 se inició la determinación de polvo sedimentado, anhídrido sulfuroso y polvo en suspensión en la ciudad de Caracas. Originalmente se establece una sola estación localizada en el Centro Simón Bolívar.

Los análisis se realizan en el Laboratorio de Higiene Ocupacional del M.S.A.S y el equipo de muestreo inicial y parte de los reactivos necesarios constituyó una donación de la O.P.S. Posteriormente, en enero de 1969, la Universidad Central de Venezuela pone en marcha dos estaciones , la n° 2 en el área de la Ciudad Universitaria, y la n° 3 en el aeropuerto La Carlota. En febrero de 1970 el Ministerio de Sanidad y Asistencia Social pone en marcha una estación adicional en el edificio de la zona X de Malariología en El Cementerio. (1 )

### **1.6.5.- GEMS ( Global Environmental Monitoring System )**

En América Latina se hallan 7 del total de 50 países, que en todo el mundo suministran datos de la calidad del aire al Sistema Mundial de Vigilancia del Medio Ambiente ( GEMS ) establecido en 1975 (4 ). Según los datos publicados, en Río de Janeiro, São Paulo y Santiago de Chile, los promedios anuales de concentraciones de SO<sub>2</sub> están por encima de la concentración máxima permisible ( CMP ) fijada por

la OMS para este contaminante. En Río de Janeiro y Caracas los promedios anuales de partículas en suspensión exceden la CMP. Medellín está en el límite. En Santiago el promedio anual de concentración de dióxido de nitrógeno ( NO<sub>2</sub> ) excede la CMP y lo mismo ocurre en São Paulo con los valores promedios de monóxido de carbono ( CO ) máximo en 8 horas. ✓

## 1.7.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA.

La utilidad potencial de la absorción atómica para el análisis de elementos metálicos es sugerida primero en 1955 por Walsh y por Alkemade y Milatz. Desde esa época, se han elaborado métodos para la determinación de 65 elementos y se han diseñado numerosos instrumentos comerciales, específicamente para este tipo de análisis.

### Principios de la absorción atómica

En un análisis de absorción atómica el elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental, vaporizado e introducido en el haz de radiación procedente de la fuente. Este proceso se logra más frecuentemente llevando un soluto de la muestra, como fina niebla a una llama apropiada.

### Espectros de la absorción atómica

El espectro de absorción de un elemento en su forma atómica gaseosa consta de una serie de estrechas líneas bien definidas que surgen de transiciones electrónicas de los electrones superiores. Para los metales, las energías de muchas de estas transiciones corresponden a longitudes de onda de las regiones ultravioleta y visible.

### Emisión de llama

A la temperatura del ambiente, esencialmente todos los átomos de una muestra de materia se encuentran en estado fundamental. Así, la excitación del electrón exterior del metal a orbitales elevados puede conseguirse por el calor de una llama. La permanencia del átomo excitado es breve ( «  $10^{-9}$  seg ), y su vuelta al estado fundamental va acompañada de la emisión de un cuanto de radiación. La

fracción de átomos excitados por calor a un nivel particular de energía está dada por la ecuación de Boltzman

$$(N_j / N_0) = (P_j / P_0) \times e^{(-E_j / KT)}$$

donde K es la constante de Boltzman ( $10^{-6}$  ergio / ° K), T es la temperatura en grados Kelvin,  $E_j$  es la diferencia de energías entre el estado excitado y el estado fundamental. Las cantidades  $N_j$  y  $N_0$  se refieren al número de átomos en el estado excitado y en el estado fundamental, respectivamente, mientras que  $P_j$  y  $P_0$  son valores estadísticos determinados por el número de estados que tienen igual energía en cada nivel cuántico.

### **Absorción atómica en llama**

Típicamente, un espectro de absorción atómica de una llama consta predominantemente de líneas de resonancia, que son el resultado de transiciones del estado fundamental a niveles superiores de energía.

### **Espesor de líneas**

Los picos de absorción atómica son más estrechos que los observados en iones o moléculas en solución. El espesor natural de una línea de absorción atómica es de  $10^{-4}$  Å. Pero dos efectos tienden a ensanchar la línea a una dimensión observada que varía entre 0,02 y 0,05 Å; estos son el ensanchamiento Doppler y el ensanchamiento de presión.

### **Relación entre absorción atómica y espectroscopía de emisión de llama:**

Superficialmente los dos métodos se semejan en que ambos se basan en los hechos que ocurren cuando una muestra se rocía en una llama. En la

fotometría de llama, la radiación emitida por los átomos excitados es la que se relaciona con la concentración, mientras que en la absorción atómica la radiación absorbida por los átomos no excitados es la que se determina. Mientras que las variaciones de temperatura ejercen efecto en el número de átomos excitados, la influencia de esta variable en el número mayor de átomos no excitados es despreciable. Puesto que la absorción atómica depende básicamente del número de átomos no excitados, la intensidad de la absorción no es afectada directamente por la temperatura de la llama. En contraste, la intensidad de la emisión depende del número de átomos excitados y es influida considerablemente, por las variaciones de temperatura. Para mediciones cuantitativas de absorción atómica, se requiere un razonable control de la temperatura.

### **Medición de la absorción atómica**

Como las líneas de absorción atómica son tan estrechas y las energías de transición son únicas para cada elemento, los métodos analíticos basados en este tipo de absorción son potencialmente muy específicos. Por otra parte, los espesores de líneas limitados crean un problema, que no se encuentra en la absorción de soluciones. Aunque la ley de Beer sólo se aplica a la radiación monocromática, puede esperarse una relación lineal entre absorbancia y concentración, si el espesor de banda es pequeño respecto al ancho del pico de absorción. Ningún monocromador ordinario puede dar una banda de radiación tan estrecha como el ancho del pico de una línea de absorción atómica. En estas condiciones no es aplicable la ley de Beer; además, se reduce considerablemente la sensibilidad del método.

Walsh soluciona este problema empleando una fuente de radiación que emite una línea de la misma longitud de onda que la usada para el análisis de absorción. Con una fuente apropiadamente diseñada, las líneas de emisión tendrán

espesores de banda considerablemente menores que los espesores de banda de absorción. Así, el fotomultiplicador sólo necesita tener la capacidad de aislar una línea de emisión apropiada para medir la absorción. La radiación empleada en el análisis está entonces suficientemente limitada en longitud de onda para permitir mediciones de absorbancia en el pico de absorción. Resulta de ello mayor sensibilidad y mejor ajuste a la ley de Beer.

La principal desventaja de esta técnica es la necesidad de una lámpara distinta para cada elemento que se analiza. Con objeto de evitar este inconveniente, se ha intentado emplear una fuente continua con un fotomultiplicador de resolución alta, o alternativamente producir una fuente de línea introduciendo un compuesto del elemento que ha de determinarse en una llama de temperatura elevada. Ninguna de estas técnicas es tan satisfactoria como el empleo de una lámpara específica.

### **Instrumentos de medición**

Entre estos instrumentos se puede mencionar: una fuente de poder, un monocromador, un recipiente de muestra, un detector y un amplificador - indicador.

### **Fuente de radiación**

Las fuentes de radiación de un espectrofotómetro de absorción atómica, son normalmente lámpara de cátodo hueco o tubos de descarga gaseosa.

### **Modulación de haz**

La salida de la fuente de radiación, cualquiera que sea su tipo, debe ser modulada para eliminar interferencia de la llama que contiene la muestra. Esta llama emite un espectro más o menos continuo, resultante de excitación molecular

de las moléculas de combustible, además, puede contener un espectro de líneas atribuible a excitación de los átomos metálicos presentes en la muestra. Se observa que la fracción de átomos que experimentan excitación térmica es pequeña a temperaturas de llama, no obstante, los pocos átomos que son excitados emiten radiación correspondiente a la línea de absorción resonante escogida para análisis y representan así una importante interferencia.

Para disminuir la radiación de la llama, el fotomultiplicador está situado entre la llama y el detector.

Los efectos de la emisión de llama son doble. Primero, aumenta la sensibilidad del método; segundo, la potencia emitida, al depender en parte del número de partículas excitadas, muestra mayor variación con la temperatura de la llama que la potencia absorbida, por consiguiente, la absorbancia medida depende de la temperatura.

Estas dificultades se eliminan por modulación de la fuente. En este caso, se hace que la intensidad del haz fluctúe a una frecuencia constante.

### **Tubo de rayos catódicos**

El tubo de rayos catódicos es la fuente de radiación más común para espectroscopía de absorción atómica.

Si el potencial es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren energía cinética para desalojar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; esto se llama "chisporroteo".

La eficacia del tubo de cátodo hueco depende de su geometría y del potencial de operación. Elevados potenciales, y por consiguiente altas corrientes, conducen a mayores intensidades. Esta ventaja es contrarrestada por un aumento del ensanchamiento Doppler de las líneas de emisión. Además, las corrientes más intensas provocan un aumento del número de átomos no excitados

en la nube; los átomos no excitados, a su vez, son capaces de absorber la radiación emitida por los excitados. Esta autoabsorción conduce a menores intensidades, particularmente en el centro de la banda de emisión.

### **Tubos de descarga gaseosa**

El tubo de descarga gaseosa produce un espectro lineal como consecuencia del paso de una corriente eléctrica por un vapor de átomos metálicos. Fuentes de esta clase son particularmente útiles para producir espectros de los metales alcalinos.

### **Equipos para formación de un vapor atómico**

En un análisis de absorción atómica los elementos de la muestra deben ser reducidos a partículas atómicas neutras, vaporizados y dispersados en el haz de radiación de tal modo que sus cantidades se relacionen con sus concentraciones en la muestra. Este proceso ordinariamente es la parte menos eficaz del método, y a él se deben los mayores errores analíticos.

Se han investigado algunos equipos para formar vapores atómicos; entre ellos figuran:

1) hornos, en los que la muestra se lleva rápidamente a una alta temperatura; 2) arcos y chispas eléctricas, en los que las muestras sólidas o líquidas se someten a una chispa de corriente alterna o alto potencial; 3) equipos de "chisporroteo", en los que la muestra, mantenida sobre un cátodo, es bombardeada por los iones positivos de un gas; y 4) atomización en llama, en la que la muestra se rocía hacia una llama de gas. Hasta la fecha, la atomización en llama, ha demostrado ser la técnica más práctica y es la empleada en la mayoría de los instrumentos comerciales.

### **Perfiles de llama**

En el atomizador de llama común, toda la solución de la muestra o parte de ella es rociada, como una niebla fina, en una llama situada en la trayectoria de la radiación que parte de la fuente.

La región de la llama en la que se produce la emisión o absorción máxima depende de variables tales como: tamaño de la gota, tipo de llama, razón de oxidante a combustible y tendencia de la especie a formar óxido.

Para obtener la sensibilidad analítica máxima la llama debe ajustarse respecto al haz hasta que se obtenga una lectura máxima de absorbancia.

### **Tipos de mecheros**

Se emplean dos tipos de mecheros en espectroscopía de absorción atómica. En un mechero de consumo total, la solución de muestra, el combustible y el gas oxidante se llevan por distintos conductos y se reúnen en una abertura situada en la base de la llama. En un mechero de mezcla previa, la muestra es aspirada a una cámara por una corriente del oxidante; aquí, la fina niebla de la muestra, el oxidante y el combustible se mezclan y son impulsados hacia la abertura del mechero. Gotas mayores de muestra se reúnen en el fondo de la cámara y son drenadas.

### **Combustibles y oxidantes**

Los combustibles usados para la producción de llama son gas natural, propano, butano, hidrógeno y acetileno; este último es quizá el más empleado. Los oxidantes comunes son aire, aire enriquecido con oxígeno, oxígeno y óxido nitroso. La mezcla óxido nitroso acetileno es ventajosa cuando se quiere una llama caliente, debido a su menor riesgo de explosión.

Para los elementos que son convertidos fácilmente al estado atómico, como cobre, plomo, zinc y cadmio, se usan con ventaja llamas de baja temperatura ( gas natural - aire , por ejemplo ).

### **Detectores e indicadores**

En general, los tubos fotomultiplicadores se emplean para la conversión de la señal de energía radiante en una señal eléctrica. El sistema electrónico es capaz de distinguir entre la señal modulada y la fuente, y entre la señal continua y la llama. Se usan medidores de lectura directa; éstos están calibrados en términos de absorbancia y/o transmitancia.

### **Aplicaciones**

El espectrofotómetro de absorción atómica ofrece un medio sensible para la determinación de la concentración de más de 60 elementos, ya sea que se encuentren en el aire, en líquidos, o en el suelo.

### **Interferencias**

En la llama; surgen interferencias como consecuencia de las interacciones y competencias químicas que afectan al número de átomos presentes en la trayectoria de la luz ,en un conjunto de condiciones específicas. Estos efectos no son predecibles en la teoría, y por consiguiente deben ser determinados por experimentación.

**Interferencias con cationes.** Se han hallado algunos ejemplos en los que la absorción debida a un catión es afectada por la presencia de un segundo catión.

**Interferencias con aniones.** La altura de un pico de absorción de un metal puede ser influida por el tipo y la concentración de aniones presentes en

la solución de muestra. Dichos efectos ordinariamente se reducen con aumentos en la temperatura de la llama, y pueden desaparecer enteramente en algunas de las llamas más calientes.

La interferencia de aniones puede evitarse por la adición de un agente complejo a los patrones y las muestras (EDTA ). Alternativamente puede hacerse que los patrones se aproximen a la muestra en composición de aniones para compensar el efecto de éstos.

### **Variables analíticas**

Estas son la velocidad del flujo de oxidante y de los gases combustibles, la posición del haz respecto a la llama, el tipo de combustible y oxidante, y la naturaleza de los aniones presentes. Otro parámetro importante, que debe ser controlado, es la velocidad de introducción de la muestra en la llama.

### **Técnicas analíticas**

**Medición de la absorbancia** En un instrumento de haz sencillo, el ajuste del medidor a escala total se hace cuando se aspira agua destilada hacia la llama o alternativamente apartando la llama de la trayectoria de la luz. Muestras o patrones son aspirados hacia la llama, y el porcentaje de transmitancia o de absorbancia se lee indirectamente en la escala. En los instrumentos de doble haz que atraviesa la llama se compara automáticamente con la potencia de un haz que se desplaza en una trayectoria exterior a la llama.

### **Curva de calibración**

Aunque, en teoría, la absorbancia es proporcional a la concentración, se observan a menudo desviaciones de la linealidad. Por ello, deben emplearse curvas de calibración empíricas. Además, hay suficientes variables

incontrolables en la producción de un vapor atómico para justificar la medición de la absorbancia de, por lo menos, una solución patrón cada vez que se usa el instrumento.

### **Precisión**

En condiciones usuales, el error relativo asociado con un análisis de absorción atómica es del orden de 2 por 100. Con precauciones especiales, esta cifra puede reducirse a unas pocas décimas .

# *Capitulo 2*

*METODOS PARA LA DETERMINACION  
DE LOS CONTAMINANTES  
ATMOSFERICOS*

## 2.1.- METODOS RECOMENDADOS PARA EL ANALISIS DEL CONTENIDO DE DIOXIDO DE AZUFRE EN LA ATMOSFERA.

### 2.1.1.- METODO COLORIMETRICO

#### 2.1.1.1. - Principio del método.

1.1 El dióxido de azufre es absorbido cuando se aspira una muestra de aire a través de una solución de tetramercurato de sodio o de potasio (TCM). De este procedimiento resulta la formación de un complejo de diclorosulfito mercurato, el cual resiste la oxidación debido al oxígeno en el aire. A esta solución se le agrega el Ácido Etilendiaminatetra-acético (EDTA), sal disódica, para evitar que se forme un complejo de metales pesados que puedan interferir por oxidación del dióxido de azufre antes de la formación del diclorosulfito mercurato.

Formado este complejo, es estable en presencia de oxidantes (ej. ozono y óxidos de nitrógeno). Luego de finalizada la absorción, cualquier ozono que se encuentre en la solución precipita.

La solución se trata, primeramente con una solución de ácido sufámico para eliminar el anión nitrito formado de la absorción de dióxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera. Luego se trata con soluciones de formaldehído y son purificados con ácido , pararrosanilina, conteniendo ácido fosfórico para el control del pH. La pararrosanilina , el formaldehído y el anión bisulfito, reaccionan para formar el ácido Pararrosanilina metil sulfónico, de color intenso, el cual se tiene como un indicador del pH de dos colores (  $\lambda_{\text{máx}} 548\text{nm}$  a  $\text{pH } 1,6 \pm 0,1$   $E = 47,7 \times 10^3$ ). El pH de la solución final se ajusta a  $1,6 \pm 0,1$  ; por la adición de la cantidad prescrita del ácido fosfórico 3 M para el reactivo pararrosanilina.

1.1.1. Existen dos variaciones las cuales difieren solamente en el pH de la solución final. La variación descrita anteriormente es llamada A , y es el método comunmente seleccionado debido a su mayor sensibilidad. En la variación B , se agrega ácido fosfórico para producir un pH en la solución final de 1,2 +/- 0,1 . La máxima longitud de onda de la absorbancia es de 575 nm . A pesar de que la variación B es menos sensitiva , presenta la ventaja de tener un blanco de menor valor. Este depende del pH, pero es más adecuado utilizar espectrofotómetros menos costosos.

1.2 El rango de concentración del dióxido de azufre atmosférico, es de unos cuantos pphm a unos cuantos ppm. La mayor concentración empleada en estudios especiales (5 a 500 ppm) se puede analizar utilizando pequeñas muestras de gas. Si las concentraciones al final exceden a ciertos límites, 500 µg/ml, ocurre una rápida reacción redox entre Hg (II) y el ión sulfito.

1.3 Este método permite obtener una concentración mínima de 0,01ppm. Dependiendo de la geometría del dispensador, el tamaño de las burbujas de gas y el tiempo de contacto con la solución , puede aumentar la cantidad de ppm.

#### **2.1.1.2.- Rango y Sensibilidad**

2.1 El límite inferior para detectar el dióxido de azufre en 10ml de TCM es de 0,3 µl ( basado en el doble de la desviación estándar), representa una concentración de 0,01 ppm ( 26 µg/m<sup>3</sup> ) de SO<sub>2</sub> en una muestra de aire de 30 litros. No se debe extrapolar a valores menores , debido a que poseen grandes volúmenes de aire (ej. 100litros a 0,003ppm). Si se determina la eficiencia del sistema particular, el método se puede aplicar a concentraciones inferiores a 0,01ppm.

2.2 La Ley de Beer se observa a través del rango de trabajo de 0,1 a 10 unidades de absorbancia ( 0 a 35  $\mu\text{g}$  en 25 ml de solución final ).

### 2.1.1.3.- Interferencias

3.1 Los efectos de las principales interferencias del óxido de nitrógeno, ozono y metales pesados como : hierro, manganeso y cromo , pueden reducirse o eliminarse.

Las interferencias por óxido de nitrógeno, se pueden eliminar con ácido sulfámico ; el ozono dejando reposar la muestra por un tiempo y los metales pesados con EDTA y ácido fosfórico.

Este procedimiento puede tolerar 60 $\mu\text{g}$  de Fe (III), 10  $\mu\text{g}$  de Mn (II) y 10 $\mu\text{g}$  de Cr (III) en 10ml de reactivo absorbente . No fueron encontradas interferencias significativas con 10 $\mu\text{g}$  de Cu (II) y 22 $\mu\text{g}$  V(V).

### 2.1.1.4. - Precisión y Exactitud

4.1 A una precisión de 95% el nivel de confianza es de 4,6%

### 2.1.1.5.- Aparatos de muestreo

#### 5.1 Dispensador

Algunos dispensadores considerados como eficientes son: (a) el pequeño o patrón de burbújas desmenuzadas. (b) el difusor pequeño. (c) el difusor Greenburg Smith y (d) el múltiple impulsor de burbújas.

#### 5.2 Medidor de volumen de aire:

Este medidor debe ser capaz de medir el flujo de aire dentro de +/- 2%. Un medidor de gas seco o húmedo, con contactos en el dial, para registrar el volumen de aire de 1ft<sup>3</sup> ó 10 litros ó un medidor rotatorio calibrado da resultados aceptables.

En lugar de esto también se pueden utilizar agujas hipodérmicas calibradas como orificios críticos, si la bomba es capaz de mantener presiones direccionales mayores de 0,5 atmósferas a través de la aguja.

5.3 Manómetro de mercurio: este es preciso a 5mm.

5.4 Espectrofotómetro ó Colorímetro:

Este instrumento se utiliza para mediciones de color hasta 548 nm ó 575 nm, si se utiliza la variación A; si el reactivo blanco tiene espectros de amplitud de banda mayor de 16 nm, pueden existir inconvenientes con el espectrofotómetro o con el colorímetro. Se debe verificar la longitud de onda en el espectrofotómetro.

#### **2.1.1.6.- Reactivos**

6.1 Pureza de químicos:

Todas las sustancias químicas deben ser reactivos analíticos de grado ACS. La pararrosanilina debe tener un conjunto de especificaciones, como se describe en 6.8.

6.1.1 Agua destilada.

El agua destilada debe seleccionarse según los patrones de ASTM, para referencia del reactivo agua.

Esta debe estar libre de oxidantes; luego se bidestila.

6.2 Reactivo de Absorción de Tetramercuráto de Potasio. 0,04M (TCM)  $K_2HgCl_4$ .

Disolver 10,86g de cloruro mercúrico (precaución: este reactivo es altamente peligroso, si se derrama en la piel, lavar de inmediato con abundante agua); 5,96g de cloruro de potasio; 0,066g de EDTA en agua y aforar a 1L. Se puede sustituir el

cloruro de potasio por 4,68g de cloruro de sodio; aunque el cloruro de potasio usualmente se obtiene en forma pura .

El pH de estos reactivos debe ser superior a 5,2 ; ya que si el pH es menor puede reducir la eficiencia en la recolección del  $\text{SO}_2$ . Existen dos razones por las cuales se puede obtener un pH bajo; la primera es cuando las concentraciones de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{KCl}$  se encuentran en proporciones incorrectas; esto se puede corregir utilizando una solución diluida de  $\text{KCl}$  . La otra razón es cuando el EDTA no es la de sal de sodio; si esta es la causa del pH bajo , se puede ajustar al valor correcto agregando gotas adecuadas de alcali diluido.

El reactivo de absorción puede mantenerse estable por seis meses aproximadamente, pero si se forma un precipitado hay que descargar la solución.

### 6.3 Acido Sulfámico 0.6%

Disolver 0,6g de ácido sulfámico en 100ml de agua destilada. Este reactivo puede mantenerse pocos días si se protege del aire.

### 6.4 Butanol.

Algunas cantidades de 1-Butanol contienen oxidantes que pueden crear una demanda de  $\text{SO}_2$ . Luego se debe verificar mezclando 20ml de 1-butanol con 5ml de  $\text{KI}$  al 20%, si aparece un color amarillo en la fase alcohol , redestile el 1-butanol de óxido de plata.

### 6.5 Solución Buffer

Disolver 13,61g de Acetato de Sodio trihidratado en agua y añadir 5,7ml de ácido acético Glacial y diluir hasta 100ml con agua destilada.

### 6.6 Acido Hidroclorhídrico 1,0N (HCL)

Diluir 86ml del ácido 11,6M ó HCL al 36% en 1L.

#### 6.7 Pararosanilina purificada 0,2% (nominal)

Solución para almacenar: Para preparar el reactivo pararosanilina, se deben seguir las siguientes indicaciones: el tinte debe tener una longitud de onda máxima de 540nm; en el ensayo de la solución buffer de Acetato de sodio- Acido acético 0,1M, la absorbancia del reactivo blanco, el cual es sensible a una temperatura de 0,015 A u/c, no debe exceder de 0,170 unidades de absorbancia a 22°C cuando se prepara; la curva de calibración de los reactivos tiene una inclinación de 0,746 +/- 0,04 unidades de abs/ $\mu$ g/ml por 1cm de longitud de celda. Existen ciertas ventajas si el tinte pararosanilina se purifica al 99%, luego, pesar 0,200 g del tinte y disolver por agitación con 100ml de HCl 1N. Si el tinte pararosanilina (PRA) es obtenido en solución, ensayar la concentración de acuerdo a 6.8.2 y proceder como 6.8.3. Si el tinte no tiene estas especificaciones puede purificarse utilizando el procedimiento 6.8.1.

#### 6.8.1 Procedimiento de purificación

En un embudo de separación de 250ml, equilibrar 100ml por cada 1-butanol y HCl 1N. Pesar 0,1g de pararosanilina (hidroclorhidre). Añadir 50ml del ácido equilibrado y dejar reposar por varios minutos. En un embudo de separación de 125ml, añadir 50ml de 1-butanol equilibrado. Transferir la solución ácida que contiene el tinte al embudo y extraer. Luego transferir a la fase orgánica el violeta impuro; y la fase acuosa inferior, colocarla dentro de otro embudo de separación y añadir 20ml de 1-butanol, luego extraer. Repetir la extracción con 3 porciones más de 10ml de 1-butanol. Generalmente es suficiente para remover todo el violeta impuro, el cual contribuye a la formación del reactivo blanco.

Si el violeta impuro, continúa apareciendo durante la fase 1-butanol, después de 5 extracciones, desechar este lote de tinte. Después de la última extracción, filtrar la fase acuosa utilizando un algodón. Aforar hasta 50ml con HCl 1N. El reactivo almacenado puede tener un color rojo amarillento.

#### 6.8.2 Procedimiento de Ensayo.

La concentración de PRA existente debe ensayarse una sola vez por cada lote de tinte, para ello se debe seguir el procedimiento siguiente: diluir 1ml del reactivo almacenado en un recipiente adecuado, y aforar hasta 100ml con agua destilada. Transferir una alícuota de 5ml a y añadir 5ml de la solución buffer de acetato de sodio - ácido acético 1M, diluir la mezcla con agua destilada, aforando hasta un volumen de 50ml. Dejar reposar durante 1 hora y determinar la absorbancia utilizando un espectrofotómetro con una longitud de onda de 540nm. Determinar el porcentaje de concentración nominal de PRA, en base a la expresión matemática:

$$P = A \times K / g$$

donde:

P = porcentaje de concentración nominal de PRA ( %)

A = absorbancia ( adim)

k = valor medio después de la purificación ( \* )

g = masa utilizada para la preparación de PRA ( g )

(\*) Para una celda de 1cm de longitud y una ranura en un espectrofotómetro modelo Beckman DU de 0.04nm, el valor de es de K= 21,3 ( valor medio después de la purificación del tinte).

#### 6.8.3 Reactivo Pararosanilina.

En un balón aforado de 250ml, añadir 20ml del reactivo pararrosanilina almacenado. Añadir 0,2ml adicionales de almacenado por cada por ciento del reactivo ensayado almacenado inferior al 100%. Para la variación A , añadir 25ml de  $H_3PO_4$  3M y diluir a volumen con agua destilada. Para la variación B añadir 200ml de  $H_3PO_4$  3M y diluir a volumen. Estos reactivos pueden permanecer estables por 9 meses.

#### 6.9 Formaldehído 0,2%

Diluir 5ml de formaldehído al 40% en 1L de agua destilada ; este reactivo debe ser preparado diariamente.

#### 6.10 Reactivos para estandarización

##### 6.10.1 Solución de Iodo almacenada, 0,1 N

Colocar 12,7 g de iodo en un recipiente de 250ml., añadir 40g de ioduro de potasio y 25 ml de agua . Agitar hasta disolver, y diluir a 1L con agua.

- trabajando con una solución de Iodo 0,01N ;

prepare una solución de Iodo 0,01N por dilución de 50ml de la solución almacenada a 500ml con agua destilada.

##### 6.10.2 Solución indicadora de almidón

Triturar 0,4g de almidón soluble y 0,002g de Ioduro mercúrico (preservativo) en 1L de agua ; añadir la pasta lentamente a 200ml de agua hirviendo; dejar que continúe hirviendo hasta que aclare; enfriar y transferir a un recipiente con tapón de vidrio.

##### 6.10.3 Solución patrón de Tiosulfato de Sodio 0,1 N

Disolver 25g de Tiosulfato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 1L de agua destilada hirviendo, dejar enfriar y añadir 0,1g de Carbonato de Sodio a la solución. Permitir que esta repose por un día antes de la estandarización.

Para estandarizar, pesar 1,5g de ioduro de potasio grado estándar primario, el cual debe ser secado a  $180^\circ\text{C}$ ; luego diluirlo hasta 500ml en un recipiente adecuado. Pipetear 50ml de la solución iodada en un envase de 500ml y añadir 2g de ioduro de potasio y 10ml de dilución de ácido clorhídrico 1:10, tapar el recipiente. Luego de 5 minutos valorar con Tiosulfato de sodio a un color amarillo pálido. Añadir 5ml de la solución indicadora de almidón y completar la titulación hasta la desaparición del color.

$$\text{Normalidad del Tiosulfato: } W. (\text{gKI O}_3) \cdot 10^3 \cdot 0,1 / V \times 35,67$$

Donde:

V = Volumen del agente titulante ( ml )

#### 6.10.4 Solución patrón de Sulfito.

Disolver 0,400g de Sulfito de Sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ó 0,300g de metabisulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) en 500ml de agua destilada, la cual previamente debe ser hervida y luego enfriada (es preferible agua bidestilada que haya sido deaireada). Esta solución contiene de 320 a 400 $\mu\text{g/ml}$  como  $\text{SO}_2$ . La concentración total de la solución se determina por la adición de exceso de iodo y valorado anteriormente con Tiosulfato de Sodio que puede ser estandarizado con ioduro o dicromato de potasio (patrón primario). La solución de Sulfito es inestable.

a) titulación: pipetear 50ml de iodo 0,01N dentro de cada uno de los dos frascos de iodo de 500ml. Al frasco A (blanco) añadir 25ml de agua destilada, y al frasco B (muestra), pipetear 25ml de solución patrón de sulfito. Tapar los frascos y dejar

reaccionar por 5 minutos . Titular cada frasco con tiosulfato patrón 0,01N ; el color que se obtendrá será un amarillo pálido. Luego añadir 5ml de solución de almidón y continuar la titulación hasta que desaparezca el color azul. Calcular la solución patrón:

$$S = ( A - B ) . N . Y / V$$

Donde :

S= Concentración de SO<sub>2</sub> ( µg / ml )

A= Volumen de titulante en el blanco ( ml ).

B= Volumen de titulante en la muestra ( ml ).

N= Normalidad de la solución de Tiosulfato de Sodio

Y= el peso en microequivalentes del SO<sub>2</sub> ( 32.000 )

V= volumen de muestra ( ml ).

#### 6.10.5 Solución de sulfito diluída:

Después de estandarizar la solución de sulfito , pipetear 2ml exactos de la solución estandarizada y aforar a 100ml con TCM 0,04M . Esta solución permanece estable durante 30 días si se conserva a una temperatura de 5°C.

#### 2.1.1.7. - Procedimiento

##### 7.1. Recolección de la muestra.

Colocar 10ml de TCM 0,04M (utilizar 20ml para muestras de larga duración) .  
Absorbiendo la solución en un choque ó 75 a 100ml en una de absorción.

Conectar el probador del muestreador, aguas arriba del absorbedor, con vidrio, acero inoxidable o teflón.

Una tubería rígida puede ser unida en sus extremos con tubos de polietileno. Aguas abajo un medidor de flujo de aire y/o medidor de gas calibrado, los cuales tienen un termómetro y un manómetro a la salida de la bomba. Instalar una aguja hipodérmica en paralelo con un manómetro; si la bomba puede mantener la presión diferencial de 0,5 atmósferas. La duración y la tasa de aspiración, dependen de la concentración de  $\text{SO}_2$ . Tasas de 0,5 a 2,5 l/min pueden obtenerse utilizando un difusor pequeño; con elevadas absorciones, la tasa puede ser de 5 a 15 litros /minutos. Las tasas de muestreo que se encuentran entre estos valores, tienen 98% ó mas eficiencia de absorción.

Para obtener buenos resultados se deben combinar las tasas y tiempos de muestreo, 0,5 a 3,0 $\mu\text{g}$  (0,2 a 1,3 l a Torr, 25°C) de dióxido de azufre por milímetro de solución muestreada.

Se debe proteger el reactivo de absorción de la luz directa del sol, utilizando un cobertor adecuado, como por ejemplo papel de aluminio para prevenir su deterioro. Para preservar la muestra, por mas de un día antes del análisis, mantenerla en refrigeración a 5°C.

## 7.2 Centrifugación

Si aparece un precipitado removerlo por centrifugación

## 7.3 Análisis.

Después de la recolección, transferir la muestra en un envase de 25ml; enjuagar con 5ml de agua destilada. Si el volumen del reactivo elevado, se pueden tomar alícuotas. Si se sospecha de la presencia de Ozono, dejar reposar la muestra por 20 minutos antes de analizarla, para que este se descomponga. Para cada grupo de

determinaciones , preparar un reactivo blanco por adición de 10ml del reactivo no expuesto a la absorción .

A cada recipiente añadir 1ml de ácido sulfámico 0,6% y permitir que reaccione por 3 minutos, con el fin de eliminar el nitrito de óxidos de nitrógeno . Pipetear 2ml de formaldehído 0,2% , luego 5ml del reactivo pararrosanilina dependiendo de la variación utilizada A ó B. Llevar los recipientes al volumen con agua destilada y hervida. Dejar por 30 minutos y determinar la absorbancia de la muestra y el blanco a una longitud de onda de 548nm para la variación A ó 575nm para la variación B. La solución coloreada no debe permanecer en la celda de absorbancia.

7.3.1 Si la absorbancia de la solución muestra , se encuentra en un rango 1,0 y 2,0 , la muestra puede ser diluída 1:1 ,con una porción de reactivo blanco; esperar unos minutos y leer la absorbancia.

Las soluciones con mayor absorbancia pueden ser diluídas seis veces con el reactivo blanco para obtener una escala de lecturas sobre el 10% del valor real de la absorbancia .

#### **2.1.1. 8. - Patrones y Calibración .**

8.1 Patrones . Colocar, con la instrumentación adecuada, en un envase de 25ml una cantidad limitada de la solución diluída de sulfito ( por ejemplo: 0,1,2,3,4,5 ml). Llevar el contenido de cada uno de estos envases a 10ml aproximadamente , agregando TCM 0,04 M . Luego añadir el reactivo remanente como se describe en el procedimiento de análisis. La temperatura de calibración y la del análisis pueden diferir por pocos grados.

8.2 Se grafica las absorbancia total de cada solución contra la masa (microgramos) total de SO<sub>2</sub>. Se determina la línea de mejor ajuste , en la cual los

puntos se encuentran normalmente en los alrededores de 0,02 unidades de absorbancia de la lectura del blanco (patrón cero) ; se determina la intercepción de esta recta con la abcisa . Dentro de estas condiciones , la gráfica se determina una sola vez para evaluar el factor de calibración recíproco de la inclinación de la línea. Este factor se puede utilizar para calcular resultados que provienen de cambios que no son bruscos de temperatura y pH.

### 8.3 Procedimiento alternativo de calibración

Los tubos de penetración que contienen el dióxido de azufre líquido se calibran gravimétricamente, y se utilizan para preparar concentraciones del patrón de SO<sub>2</sub> en el aire. Una vez conocidas estas concentraciones , se obtienen las curvas de calibración , las cuales simulan las condiciones de las operaciones ejecutadas durante el muestreo y el procedimiento químico; también incluye la corrección por eficiencia en la recolección de la muestra a varias concentraciones del dióxido de azufre.

8.3.1 El tubo de penetración que emite dióxido de azufre, debe oscilar entre tasas de 0,1 a 0,2µg/min (0,04 a 0,08 µl/min como condiciones patrón de 25°C y una atmósfera). Con un tubo de penetración de longitud efectiva de 1 a 2 cm y una pared de espesor de 0,76mm (0,030 pulgadas) ; se puede producir una tasa de penetración disipada , si está a una temperatura constante de 20°C. Los tubos de penetración que contienen dióxido de azufre , se calibran dentro de una corriente de nitrógeno seco para prevenir la formación de obstrucciones en las paredes y ácido sulfúrico dentro del tubo.

8.3.2 Para preparar la concentración patrón de dióxido de azufre , seleccionar cualquier sistema designado por el laboratorio . Armar el aparato según el sistema

que requiera utilizar ; con un condensador que permita mantener el agua a una temperatura constante de 20 °C; los cilindros que contienen sólo nitrógeno seco y aire seco con reguladores de presión , necesitan válvulas y medidores del flujo .

Los gases diluentes se llevan a temperatura por el paso a través de un espiral de cobre , de 2 metros de longitud ,sumergido ,en un baño de agua. Colocar un tubo de permeación , calibrado dentro del tubo central de condensador , manteniendo la temperatura constante por circulación del agua a 20 °C; también pasa una corriente de nitrógeno sobre el tubo a una tasa estable 50ml/min aproximadamente. Diluir la corriente de gas para obtener la concentración deseada, por variación de la tasa de flujo de aire seco limpio\*. Esta tasa de flujo puede variar entre 0,2 a 15 l/min . La tasa de flujo del sistema muestreador determina el límite inferior para la tasa del flujo del gas diluyente. La tasa de flujo del nitrógeno y del aire diluyente se pueden medir hasta con una exactitud de 2%. Con un tubo de penetración de dióxido de azufre, hasta una tasa de 0,1µl/min (0,26µg/min) el rango de concentración de dióxido de azufre esta entre 0,007 a 0,4ppm ( 18 a 1047 µg/m<sup>3</sup>), el cual es un rango satisfactorio para condiciones ambientales . Para concentraciones mayores hay que utilizar tubos de penetración de mayor longitud.

\* El aire seco limpio se puede obtener haciendo pasar aire no contaminado fuera del origen a través de tubos de absorción empacados con carbón activado y cal soda, seguido por un eficiente filtro de fibra de vidrio colocado en serie.

### 8.3.3 Procedimiento para preparar las curvas de calibración

A continuación se describe un procedimiento típico para muestreos de aire de corta duración , con una modificación por muestreo de 24 horas. El sistema es

diseñado para proveer una medida exacta de dióxido de azufre en el rango de 0,01 a 0,5 ppm.

El rango dinámico del procedimiento colorimétrico, fija el volumen total de la muestra hasta 30 l ; para tener una linealidad entre la absorbancia de la solución y la concentración de dióxido de azufre en partes por millón; se debe seleccionar un tiempo de muestreo constante y arbitrario. En este caso se selecciona un tiempo de muestreo de 30 minutos; luego para una muestra de aire con este tiempo de muestreo se requiere una tasa de flujo de 1 l/min. Una aguja hipodérmica de calibre 22, que opera como un orificio crítico , controla el flujo de aire a la tasa seleccionada . Se calcula la concentración patrón de SO<sub>2</sub> en el aire mediante la expresión siguiente:

$$C = Pr \times M / (R + r)$$

Donde:

C: concentración de SO<sub>2</sub> ( ppm.)

Pr: tasa de penetración ( µg/min )

M: alternativo de densidad de vapor ( 0,382 µl/ug )

R: tasa de flujo de aire diluyente ( l/min. )

r : tasa de flujo de nitrógeno diluyente ( l/min )

La gráfica de la concentración de dióxido de azufre en ppm ( eje X ) , en función de la absorbancia de la solución final ( eje Y ) , es una línea recta cuya inclinación es el factor de conversión de absorbancia a ppm. Este factor incluye la corrección por eficiencia de recolección de la muestra en el sistema .

La concentración patrón de SO<sub>2</sub> de 0,01 ppm , está por debajo del rango dinámico del método. Si este es el rango deseado , el volumen de aire recolectado

se debe incrementar , para obtener suficiente color dentro del rango dinámico del procedimiento colorimétrico; una vez que este factor de calibración se establece dentro de las condiciones simuladas , estas condiciones pueden ser modificadas , ya que la concentración de SO<sub>2</sub> es un múltiplo de la absorbancia de la solución coloreada .

Para períodos de muestreos prolongados de 24horas , las condiciones se pueden fijar para recolectar 300L de muestra en un mayor volumen de TCM.Por ejemplo para 24horas; a 0,2l/min; se recolectan 288L de aire aproximadamente.

Para los análisis se extrae una alícuota, representando 0,1 de la cantidad total.

#### **2.1.1.9.- Cálculos**

Cálculo de la concentración de dióxido de azufre

$$S = (A - A_o ) 0,382 \times B / V$$

Donde :

S = Concentración de dióxido de azufre ( ppm )

A: absorbancia de la muestra (adim)

Ao : absorbancia del reactivo blanco

0,382 : volumen de 1 µg SO<sub>2</sub> a 25°C, 760Torr.(µl)

B : factor de calibración ( µg / unidades de absorbancia)

V : volumen de la muestra en litros corregidos a 25°C, 760Torr ( PV=nRT)

#### **2.1.1.10.- Efectos de almacenamiento.**

10.1.- Las soluciones de diclorosulfito de mercurio son relativamente estables . A 5°C se pueden mantener no alteradas por 30 días sin pérdidas detectables de

dióxido de azufre a una rata de 1,5% por día. Esta pérdida se debe a una reacción de primer orden , y la tasa de la reacción depende de la concentración.

## 2.1.2.- METODO MANUAL CONDUCTIMETRICO

### 2.1.2.1- Principio del método

1.1 El dióxido de azufre se recolecta por aspiración de una porción de volumen de aire a través de una solución diluyente acidificada de peróxido de hidrógeno. El dióxido de azufre se oxida a ácido sulfúrico por el peróxido de hidrógeno y un ión sulfato por cada mol de dióxido de azufre. Se puede determinar el cambio de conductividad de la solución causado por el incremento del contenido iónico. Este método se utiliza frecuentemente debido a la simplicidad y flexibilidad para medir la conductividad. Se aplica a mediciones de azufre en el rango mínimo de 0,05 ppm.

1.2 La conductividad eléctrica de una solución depende de la naturaleza y de la concentración de las especies iónicas presentes en la solución. Cuando se aplica un voltaje a través de dos electrodos inmersos en una solución; los iones disueltos migrarán cerca de los electrodos; los cationes, los iones positivos, migran cerca del electrodo negativo y aniones, iones negativos, se moverán cerca del electrodo positivo.

Esta migración de electrodos, constituye un flujo de corriente eléctrica. Este flujo es mayor en soluciones concentradas, debido al mayor número de iones disponibles como donadores de carga; además, este depende de la capacidad de los iones para llevar una carga y de la tasa a la cual los iones se mueven. El ión hidrógeno se mueve a través, de una solución acuosa más rápido que cualquier ión. En la práctica es utilizada la corriente alterna para prevenir la polarización en los electrodos.

1.2.1 La medida de la conductividad, es una función de la suma de concentraciones de las conductancias de todos los iones, así como también de las

características de la unidad de estructura usada en la medición. Una característica de la unidad de estructura de la conductividad, es que es constante, además, como el procedimiento requiere que el sistema debe ser recalibrado, esta unidad debe ser desconocida. Se recomienda tener un valor aproximado previo, de la unidad de estructura constante, de la menor unidad de estructura constante y de la mayor medida de conductancia para una solución dada. Es recomendable celdas de unidad de estructura constante de 0,1.

### 2.1.2.2.- Sensibilidad y Rango

2.1 La conductividad electrolítica en mho, ó la resistencia en Ohm, es una función lineal de la concentración del electrolito sobre una amplitud de rango. La sensibilidad y el rango, dependen del equipo de conductancia que se utiliza para el análisis. Los factores que afectan estas variables son: la unidad estructural de conductancia; el volumen de reactivo de absorción y el volumen de aire muestreado.

Una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10^{-5}\text{M}$ , usando una celda de conductancia con una unidad estructural constante de 0,1; arroja una conductividad de  $78\mu\text{mho}$ . Un incremento del 1% en la conductividad en 100 ml de solución requiere  $0,64\mu\text{g SO}_2$ .

Una muestra de aire de 400 l que contiene  $25\mu\text{g}/\text{m}^3$  de  $\text{SO}_2$  ( 0,01 ppm ), presenta un cambio de conductancia de  $12\mu\text{mho}$ , en estas condiciones.

2.2 Debido a la interferencia de otras sustancias en el aire, el límite inferior práctico es  $130\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( 0,05 ppm ) de  $\text{SO}_2$ .

### 2.1.2.3. - Interferencias

3.1 Los métodos conductimétricos pueden ser utilizados para sustancia ionizable recolectada en la solución muestreada. Entre los poluentes del aire, el

dióxido de azufre se considera como la principal fuente del incremento de la conductividad de la solución muestreada en  $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ .

El grado de interferencia por cualquier sustancia ionizable, es expresado en términos de su conductancia equivalente en  $\text{SO}_2$ ; de una sustancia que produzca interferencia, se calcula dependiendo de su concentración relativa con respecto a la concentración actual de  $\text{SO}_2$ .

Estudios recientes dan aproximaciones de la equivalencia de  $\text{SO}_2$  en algunas sustancias interferentes. El monóxido de carbono, el ozono y el sulfato de hidrógeno no producen ningún aporte a la conductancia; en períodos reducidos de tiempo el ácido clorhídrico, produce equivalentes en  $\text{SO}_2$  que es aproximadamente el 30% de la concentración real del ácido. El cloro ( $\text{Cl}_2$ ) presenta equivalentes en  $\text{SO}_2$  que es, aproximadamente, el 10% de su concentración real. Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ ) tienen un equivalente en  $\text{SO}_2$  de un 2% de la concentración de estos óxidos. El amoníaco actúa como una interferencia, ya que reacciona con el ión hidrógeno (conductancia equivalente = 350 a  $25^\circ\text{C}$ ) para formar el ión amoníaco (conductancia equivalente = 74,5 a  $25^\circ\text{C}$ ). El efecto que produce el amoníaco es un  $\text{SO}_2$  equivalente que es aproximadamente menor del 30% de la concentración real de amoníaco. Con la neutralización ( $\text{pH} > 7$ ), la continua absorción de amoníaco incrementa la conductividad debido a la formación adicional de iones de hidróxido (conductancia equivalente = 192 a  $25^\circ\text{C}$ ).

3.2 Cuando se utiliza el purificador de gas recomendado (sección 5.2), se supone que la interferencia por aerosoles no es elevada. No se utilizan difusores, debido a que recolectan aerosoles con facilidad. Los aerosoles se pueden remover con filtros adecuados. La recolección de partículas absorbe algún  $\text{SO}_2$  que se encuentre normalmente en la naturaleza.

3.3 En mediciones ambientales , donde las concentraciones de  $\text{SO}_2$  son de 0,05 ppm como máximo, se clasifican con alta probabilidad de interferencia.

#### **2.1.2.4. - Precisión y Exactitud**

4.1 Una recolección eficiente del 99% máximo, con un promedio de desviación estandar de 0,3%, se observa por técnicas de radio - trazador ( utilizadas para medir la conductancia) para siete instrumentos automáticos usando el método de conductividad.

#### **2.1.2.5.- Aparato**

5.1 El aparato para la determinación del dióxido de azufre consiste en un dispositivo de hacer vacío con accesorios, una pipeta automática, un puente de Wheanstone o un medidor de conductividad, un medidor de flujo, una trampa de una humedad , una fuente de succión y botella suplidora .

5.2 Dispositivo de hacer vacío: es un múltiple surtidor de burbujas comprimidas, de un conducto de 40 mm de alto; presenta en la parte inferior, un tubo de 30 cm de longitud, el cual se conecta a un tubo que sirve de desagüe de 7 mm de longitud en la parte posterior, unido a una conexión 40/50 al piso en la parte superior. El burbujeador, consta de un tubo de 7 a 8 mm, montado en la junta o tapón. El fondo, está doblado en una forma de arco para acceder, sin rozamiento, cerca de la pared interna del dispositivo. La parte inferior del tubo circular es perforado con 10 hoyos de 1 mm. ( no son satisfactorias burbujas desmenuzadas ). Los electrodos de platino se colocan en el fondo de un tubo de 10 mm, el cual pasa a través de un hoyo central de la junta o tapón, y se extiende cerca de 2 cm bajo el burbujeador circular. Cuando se opera el burbujeador a 15 l/min, las burbujas de gas no entran en contacto con el electrodo de platino, lo cual permite leer la conductividad sin que interfiera la corriente de aire. Se coloca en el líquido, un termómetro de mercurio

soportado por el tapón. La eficiencia del burbujeador es del 99% para este análisis. Los electrodos de conductividad y el termómetro, pueden ser omitidos del dispositivo si las soluciones regresan al laboratorio para la medición final.

5.3 La pipeta automática se opera de la línea de succión, simplificando la manipulación de la solución de absorción.

5.4 Puentes y celdas de conductividad.

5.4.1 Puente manual.

El puente de conductividad de corriente alterna, provisto con un circuito de compensación de temperatura. El puente se puede probar, aplicando un ácido sulfúrico diluído.

Compensador de temperatura. Si el puente de conductividad no posee un circuito de ajuste de temperatura, la corrección se puede calcular y aplicar, siempre que la temperatura de la solución muestreada difiera ( $> 2^{\circ}\text{C}$ ) de la temperatura de calibración. El coeficiente de temperatura de la conductividad de las soluciones de ácido sulfúrico diluído, es de  $1,6\%/^{\circ}\text{C}$ .

5.4.2 Celdas de conductividad: se recomienda una unidad de estructura de 0,1; aunque el rango comercial de las celdas es de 0,01 - 2. También se pueden sumergir las celdas. Cuando las celdas tienen platos de electrodos de espacios reducidos, se debe tener la precaución de que el líquido entre los platos sea mezclado con la parte principal del cuerpo de la solución de absorción. Estas celdas se pueden preservar si se guardan en solución muestreadora fresca y teniendo cuidado de no transferir otro contaminante a la solución.

5.5 Bomba de aire: capaz de una extracción de 15 a 20 l de aire / min a través del dispositivo.

5.6 Medidor de flujo: mide tasa de flujo de la muestra de aire; y es calibrado dentro de las condiciones de uso.

#### **2.1.2.6.- Reactivos**

6.1 General: deben tener un grado de calidad analítica ACS. Agua destilada según el patrón ASTM, referente al reactivo agua. Sólidos totales « 0,1 mg/l como máximo, la máxima conductividad 1,5  $\mu\text{mho/cm}$  a 25 °C.

6.2 Acido sulfúrico 0,1 N para calibrar el analizador.

6.3 Solución absorbente.  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,006% y  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $10^{-5}$  N. Para preparar el reactivo de absorción, diluir 0,25 ml de peróxido de hidrógeno 30% y 1ml de ácido sulfúrico 0,01 N a 1l.

Añadir 2 mg de cualquier antimicótico que no interfiera, tal como el 2,4,5 triclorofenato ( Dowicide ). El pH del reactivo de absorción debe oscilar entre 4 y 5. Si es mayor que 5, añadir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,01 N en gotas, hasta estar entre los límites. Desechar el reactivo si al añadir una gota de KI 10% en algún lugar del plato no se produce un color amarillo - marrón.

#### **2.1.2.7.- Procedimiento**

7.1 Armar el muestreador, utilizando una cantidad preliminar de reactivo de absorción de 100 ml. Ajustar la tasa de flujo de aire ,según el rango de concentración de  $\text{SO}_2$  estimada. Detener el paso de flujo de aire, colocar la solución de absorción y añadir 100 ml preparados recientemente. Registrar la lectura de conductancia y comenzar la aspiración de la muestra, verificar la tasa de flujo de aire

y registrar el tiempo transcurrido y la lectura del medidor, para obtener el volumen de aire muestreado.

7.2 Para decidir el intervalo del muestreo, ajustar el compensador de temperatura del medidor de conductividad a la temperatura de la solución y registrar la conductividad. Normalmente se emplean períodos de muestreo de  $\frac{1}{2}$  - 2 h. La solución se descarga del dispositivo después de registrar la lectura de la conductancia final; el volumen del reactivo de absorción, se mide con un recipiente adecuado de 100 ml y se anota.

7.2.1 El proceso puede ser repetido varias veces y por períodos de muestreo tan largos como se decida en los mismos 100 ml de solución de absorción, de tal manera que estos tiempos no se salgan de la escala de las lecturas de conductividad. Tener la precaución de ajustar los valores obtenidos por pérdidas por evaporación, los cuales oscilan entre 1 - 5 ml/h.

7.3 Titulación: este análisis puede verificarse por la titulación de la solución empleada con hidróxido de sodio 0,002 N, usando una mezcla indicadora de rojo de metilo - verde de bromocresol. El punto final aparece con la solución de absorción no aspirada teniendo la misma cantidad de indicador y titulado a un color seleccionado. La concentración del blanco se resta de la concentración total.

#### **2.1.2.8.- Calibración**

8.1 Un volumen de solución de 1l de  $H_2SO_4$  conteniendo el equivalente de 10 ; 5 ; 2 ; 1 ; 0,5 y 0,1  $\mu g$  de dióxido de azufre / ml debe ser preparado para la calibración. El volumen de solución de  $H_2SO_4$  estandarizado (  $ML_{std}$  ), que se necesita para preparar un litro de solución de calibración que contenga el equivalente de 100  $\mu g$  de dióxido de azufre / ml se calcula:

$$M = 0,0312 \times 100 / N$$

Donde:

M = Volumen de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estandarizado ( l )

N = Normalidad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( eq / l )

Este volumen de ácido sulfúrico se colca en una bureta.

La solución almacenada de 100 µg /ml, se puede utilizar para hacer soluciones más diluidas por pasos de dilución cuantitativa, con no menos de 1a 9 porciones ( ejemplo añadir 100,0 ml a 1000,0 ml ) y mezclados completamente.

8.2 Medida de la conductividad de la solución en orden ascendente o descendente, colocándo sucesivamente en el absobedor. Colocar la temperatura del compensador a la temperatura de la solución y anotar el valor de la conductancia. Las series pueden repetirse si se desea. Graficar la concentración ( µg SO<sub>2</sub> / ml ) en función de la conductividad ( µmhos ). Esta curva de calibración debe ser verificada diariamente con dos de las soluciones. Se deben preparar nuevas soluciones si se observa un cambio del 10% en el valor del factor correspondiente a estas soluciones.

#### 2.1.2.9.- Cálculos

9.2 El volumen de aire muestreado se corrige a 25 °C y 760 Torr aplicando la ley de gases ideales :

$$V_0 = P_1 \times V_1 \times T_0 / P_0 \times T_1$$

Donde:

$V_0$  = Volumen corregido ( L )

$P_1$  = Presión observada ( Torr )

$V_1$  = Volumen observado ( L )

$T_0$  = Temperatura absoluta a 25 °C ( 298,1 °K )

$T_1$  = Temperatura observada ( °C + 273,1 )

$P_0$  = Presión estándar ( 760 Torr )

La ecuación se simplifica a:

$$V_0 = P_1 \times V_1 \times 0,359 / T_1$$

Donde:  $T_0 / P_0$  es igual a 0,359

9.2 La cantidad de  $\mu\text{g}$  de dióxido de azufre por  $\text{m}^3$  de aire se calcula:

$$C = ( C_m - C_b ) \times B \times V_s \times 1000 / V_0$$

Donde:

$C$  = Concentración de dióxido de azufre (  $\mu\text{g SO}_2 / \text{m}^3$  )

$C_m$  = Conductancia de la muestra (  $\mu\text{mho}$  )

$C_b$  = Conductancia del blanco (  $\mu\text{mho}$  )

$B$  = Factor correspondiente a la pendiente de la curva de calibración (  $\mu\text{g SO}_2 / \text{ml}$  )  
/ (  $\mu\text{mhos}$  )

$V_s$  = Volumen de la solución de absorción ( ml )

$V_0$  = Volumen de aire muestreado corregido a 25°C y 760 Torr ( L )

9.2.1 Frecuente se utiliza un factor de conversión de 1 ppm de  $\text{SO}_2$  a 25 °C ( 298,1 °K ) y 760 Torr, lo que es igual a 2,620  $\mu\text{g} / \text{l}$ . Un  $\mu\text{g} / \text{l}$  es igual a 0,3817  $\mu\text{g} / \text{l}$  a 25 °C y 760 Torr.

#### 2.1.2.10. Efecto de Almacenamiento

10.1 La solución de absorción es medianamente estable y se puede preservar en envases inertes.

10.2 La solución de calibración es indefinidamente estable. El vidrio ó sustancias básicas, se pueden disolver para reducir la conductividad y curvas de calibración las cuales interceptan el eje de concentraciones a la derecha del cero.

## **2.2.- METODO RECOMENDADO PARA ANALISIS DE MATERIAL PARTICULADO SUSPENDIDO EN LA ATMOSFERA**

### **2.2.1.- ALTO VOLUMEN**

#### **2.2.1.1.- Principio del método**

1.1 El aire se coloca dentro de una cámara cubierta y atraviesa un filtro por medio de un soplador de alta tasa de flujo, la cual está entre 1.13 a 1.70 m<sup>3</sup> / min ó 40 a 60 pies<sup>3</sup> / min esto permite que pasen partículas suspendidas que tengan diámetros menores que 100 µ (diámetro aerodinámico) a la superficie del filtro .

1.2 La concentración de partículas suspendidas en la atmósfera ( µg / m<sup>3</sup> ), se calcula midiendo la masa recolectada de partículas y el volumen de aire muestreado.

1.3 Este método es aplicable a mediciones de concentraciones de partículas suspendidas en el aire y no controla el flujo de aire durante el muestreo ; por esta razón es más aplicable para obtener mediciones. El tamaño de la muestra recolectada es usualmente adecuado para otros análisis de contaminantes.

#### **1.4 Otros análisis**

En la práctica el uso primario del muestreador de alto volumen, es , la determinación de la concentración de partículas en la atmósfera.

Se puede tener información adicional de estas muestras con desembolso adicional de tiempo y esfuerzo.

Otros análisis reconocidos son : a) actividad densa , b) materia orgánica , c) nitritos , d) sulfatos , e) metales , f) ión amonio , g) ión fluoruro.

#### **2.2.1.2.- Rango y Sensibilidad**

2.1 Cuando el muestreador se opera con una tasa de flujo promedio de  $1,70 \text{ m}^3 / \text{min}$  ( $60 \text{ ft}^3 / \text{min}$ ) por 24 hr, una muestra adecuada puede ser obtenida en una atmósfera que tenga concentraciones de material particulado suspendido tan bajo como  $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$ .

Si los niveles de partículas son elevados, pueden obtenerse muestras satisfactorias entre 6 a 8 hr ó menos. Para determinar la concentración promedio de las partículas suspendidas en el ambiente se recomienda un muestreo patrón en un período de 24 hr.

2.2 Los pesos se determinan cerca del miligramo; las tasas de flujo de aires se determinan alrededor de  $0,03 \text{ m}^3 / \text{min}$  ( $1,0 \text{ ft}^3 / \text{min}$ ); los tiempos se determinan cerca de 2 min, y la concentración de partículas se reporta en  $\mu\text{g} / \text{m}^3$ .

#### **2.2.1.3.- Interferencias**

3.1 El material particulado que es aceitoso, el smog fotoquímico ó humo de madera, pueden bloquear el filtro y formar una gota rápida en el flujo de aire hasta una tasa no uniforme. La niebla densa o alta humedad también pueden causar humedad y reducir severamente el flujo de aire através del filtro.

3.2 Los filtros de fibra de vidrio son relativamente insensibles a los cambios de humedad relativa, pero el material particulado recogido puede ser higroscópico.

#### **2.2.1.4. - Precisión y Exactitud**

4.1 Hasta un promedio de concentración de material particulado en el aire de  $112 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , la desviación estándar es  $10 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , correspondiente a una desviación estándar relativa de 15 %.

4.2 La exactitud en el promedio real de concentración medido por el muestreador, depende del grado de flujo de aire constante en el muestreador.

La tasa de flujo de aire es afectada por la concentración y la naturaleza del polvo en la atmósfera, el cual puede obstruir el filtro y reducir significativamente la tasa de flujo de aire.

Dentro de estas condiciones el error en el promedio de concentración medido puede ser 50 % máximo, ó un valor mayor del promedio de concentración real, dependiendo del caudal de aire reducido y de la variación de la concentración de polvo durante un período de muestreo de 24 hr.

### **2.2.1.5. Aparatos**

#### **5.1 Muestreador**

##### **5.1.1 Consta de :**

- a) la superficie de la lámina y de la empacadura
- b) el ensamblaje adaptador del filtro
- c) la unidad motora. El muestreador tiene la capacidad de permitir el paso de aire a través de un área aproximada de  $40 \text{ cm}^2$ , la cual corresponde a un filtro de fibra de vidrio, limpio, y de  $20,3 \times 25,4 \text{ cm}$  (  $8'' \times 10''$  ), a una tasa de alrededor de  $1,13 \text{ m}^3 / \text{min}$  (  $40 \text{ ft}^3 / \text{min}$  ).

El motor puede operar 24 hr, con una entrada de voltaje entre 110 - 120 V; 50 a 60 ciclos de corriente alterna.

El lugar donde se coloca la unidad motora, puede ser de cualquier material; libre de fuga de gas ó vapor.

El tiempo de vida del muestreador se puede extender si se disminuye el voltaje alrededor de 10% ; utilizando un transformador ; entre el muestreador y la fuente de salida.

5.1.2 Calibrador gráfico : marcado en cualquier juego apropiado de unidades , pero teniendo un rango equivalente a 12,5 cm de agua.

5.1.3 Registrador de caudal : calibrado en unidades de caudal.

5.1.4 Cobertor del muestreador

Es importante que el muestreador sea instalado con un cobertor apropiado para protegerlo.

Este cobertor puede ser expuesto a extremas condiciones ambientales ; variaciones de temperatura , extremas humedad y todo tipo de poluentes del aire.

Por esta razón , los materiales del protector deben ser escogidos con precaución. Es oportuno cubrir el exterior de madera o aluminio pesado, para que se conserve en buen estado.

El muestreador puede ser colocado verticalmente.

Este cobertor sirve para proteger al filtro de precipitación y escombros.

El área clara entre el borde del techo y la envoltura del tubo , debe estar entre  $645 \pm 65 \text{ cm}^2$  ,  $( 100 \pm 10 ) \text{ in}^2$ .

La envoltura del tubo , debe ser rectangular y tendrá dimensiones de  $29,2 \times 35,6 \text{ cm}$  (  $11 \frac{1}{2}'' \times 14''$  ).

5.2 Calibración

5.2.1 Orificio de la unidad de calibración.

Consiste en un tubo de metal de  $7,62 \text{ cm}$  (  $3''$  ) ID y  $15,9 \text{ cm}$  (  $6 \frac{1}{4}''$  ) de largo , con una presión estática de  $5,08 \text{ cm}$  (  $2''$  ) al final. El final del tubo es lo más cerca de la presión tope y es provisto de un reborde de aproximadamente  $10,8 \text{ cm}$

( 4 1/4" ) OD con una rosca macho del mismo lado que el final del muestreador de aire de alto volumen.

El único plato de metal de 9,2 cm ( 3 5/8" ) de diámetro , 0,24 cm ( 3/32" ) de espesor con un orificio central de 2,86 cm ( 1 1/8" ) de diámetro se coloca en el lugar donde termina la entrada de aire con un anillo de rosca hembra.

El otro extremo del tubo es provisto de un reborde sujeto a una conexión de rosca hembra para desprenderlo; con tornillos en la salida del muestreador.

Un plato de metal con 18 orificios forma parte de esta unidad ; y es puesto entre el orificio y el muestreador para simular la presencia de un filtro de fibra de vidrio limpio.

5.2.2 Manómetro diferencial capaz de hacer mediciones, como mínimo, de 41 cm ( 16" ) de agua.

5.2.3 Proyector de mediciones de caudal : tipo de desplazamiento positivo ó tipo de medición de tasa calibrada en metros cúbicos ó pies cúbicos para ser usada como un patrón primario.

5.2.4 Barómetro : permite mediciones de presión atmosférica de aproximadamente 0,1 cm , en el lugar donde se esté muestreando.

5.3 Requerimientos de análisis

5.3.1 Cámara de balance ambiental : mantenido hasta una temperatura particular entre 15 y 35 °C en los límites de +/- 1 y a una humedad relativa particular debajo de 50% y alrededor de +/- 5%.

5.3.2 Balanza analítica : equipada con una cámara de peso; que se utiliza para la manipulación de filtros ; mide 20,3 x 25,4 cm ( 8"x10" ) y tiene una sensibilidad de 0,1µg.

5.3.3 Tabla de luz : del tipo usado para observar películas de rayos .

5.3.4 Máquina enumeradora : capaz de imprimir una identificación numérica de cuatro a ocho dígitos en el filtro.

#### **2.2.1.6.- Reactivos**

6.1 Filtro intermedio : los filtros de fibra de vidrio tienen una eficiencia de recolección aproximada de 99% de partículas de 0,3 $\mu$ m de diámetro , como medida por el DOP Test , son apropiados para una medición cuantitativa de la concentración de partículas suspendidas ; aunque para algunos análisis se pueden utilizar otros medios como por ejemplo papel. Se debe tener precauciones en el uso de filtros que tengan elevadas concentraciones del poluyente analizado, depositado en el fondo

#### **2.2.1.7.- Procedimiento**

##### **7.1 Muestreo**

7.1.1 Preparación del filtro: colocar cada filtro en una mesa alumbrada e inspeccionar partículas oscuras , u otras imperfecciones . Los filtros que presenten imperfecciones visibles no deben ser utilizados. Una brocha es útil para remover partículas . Equilibrar los filtros con las condiciones del cuarto de balanza, por 24 hr mínimo después de numerar. Inscribir un número de identificación para el peso de la tara y el filtro. No doblar o arrugar el filtro antes de recoger la muestra.

##### **7.1.2 Recolección de la muestra.**

Abrir el protector , aflojar la tuerca del aspa y remover la cara del plato desde el porta filtro . Rotular la prepesada , en el filtro de fibra de vidrio y colocarlo en

posición ( lado áspero arriba ), reemplazar la cara del plato fuera del filtro perturbador , y asegurar fijamente.

Dejar flojo, permite fugas de aire, apretar mucho, puede dañar la empacadura. Una ligera aplicación de polvos de talco puede ser usada sobre el relleno de esponja de caucho de la cara del plato para prevenir escapes en la junta. En condiciones ambientales desfavorables, la muestra puede ser removida para proteger el área por el cambio del filtro. Cerrar la cubierta del protector, Hacer funcionar el muestreador cerca de 5 min , conectar el medidor rotatorio o el indicador al niple en la parte de atrás del muestreador. Lea el balón del medidor rotatorio, con éste colocado en posición vertical. Aproxímelo al número entero más cercano. Si el balón está fluctuando rápidamente, calzar el medidor rotatorio y lentamente enderezarlo hasta que el balón dé unas lecturas constantes. Si se está usando un indicador, registrar un promedio leyendo . Remover el medidor rotatorio o el indicador del tubo, registrar la lectura inicial , el tiempo de inicio y fecha en el filtro . El medidor rotatorio o el indicador, no deben ser conectados al muestreador excepto cuando se comience a medir el flujo. Hacer funcionar el muestreador por el tiempo decidido ( usualmente 24 hr ) y tome la lectura final en condiciones similares . Registre la lectura final y el tiempo y fecha de finalización en el filtro . Remueva la superficie del plato como se describe antes y con cuidado remover el filtro del porta filtro , tocando solamente los bordes externos . Doblar el filtro longitudinalmente hasta que esté en contacto sólo la superficie en la cual se recoge el material particulado . Registre el número del filtro en el envoltorio del mismo, la localización y cualquier otro factor , así como condiciones meteorológicas o construcciones cercanas al lugar de captación que puedan afectar los resultados. Si la muestra es defectuosa vacíela al momento . Para obtener una muestra válida , el muestreador de alto volumen debe ser operado con el mismo medidor rotatorio y tubería que se

utilizó durante la calibración. Esto no es necesario con el indicador, si esta exactitud se asegura.

### 7.1.3 Mantenimiento

a) Motor muestreador. Reemplazar los cepillos antes de que estén gastados al punto que pueda ocurrir un daño en el motor. los motores en buenas condiciones tienen una expectativa de operar, aproximadamente, 600 hr a 100 V. Si se someten a condiciones extremas de operación pueden demandar más cambios.

b) Empacadura del lado del plato. Reemplazar cuando los márgenes de muestras son poco precisos. Fijar la empacadura al plato con goma o con cinta adhesiva por ambos lados.

c) Rotámetro. Limpiarlo con alcohol cuando lo requiera.

d) Indicador. Usualmente no sufre daños y no requiere mantenimiento.

e) Registrador medidor de flujo. Usualmente no sufre daños y no requiere mantenimiento

## 7.2 Análisis

7.2.1 Pesar los filtros expuestos por lo menos 24 hr en el ambiente del cuarto balanceado, luego repesar. Después de pesados, los filtros pueden ser conservados para un análisis químico detallado.

### 2.2.1.8.- Calibración

#### 8.1 General.

El muestreador de alto volumen, presenta medidas confiables determinando la tasa de flujo de aire.

En la práctica la calibración está acompañada por un plato con un orificio multiagujereado, el cual es una parte integral del muestreador ; este está situado en su descarga. Este plato es colocado formando un orificio, de presión aguas abajo, algunas veces es presión atmosférica. Es por esta razón, que en todos los métodos, se decide referir la diferencia de presión aguas arriba como tasa de flujo de aire. Comúnmente esto se hace utilizando un medidor rotatorio, el cual es incluido en la unidad. La limitada fracción de la descarga de flujo es rotada alrededor del medidor debido a la diferencia de presión mencionada anteriormente; este flujo es medido y referido al flujo total del ambiente. Otro método, que es también válido, es medir directamente la diferencia de presión de alguna forma conveniente, como por ejemplo resaltar un indicador y referir de modo igual esta lectura al flujo del ambiente.

8.2 Muestreador. Si se elige utilizar el medidor rotatorio o resaltar un indicador, como método de rutina para la determinación de flujo de aire, cada muestra debe ser calibrada con su medidor rotatorio, ó indicador asociado. Esta calibración se lleva a cabo por una de varias unidades de calibración. Cualquiera de estas unidades puede ser utilizada oportunamente, teniendo a mano un medidor de flujo de aire confiable asociado. Todos estos recursos son fáciles de obtener comercialmente.

#### 8.2.1 Unidad de orificio de calibración

Para la calibración de esta unidad, de cualquier configuración, es importante que esté situada en la corriente del flujo de aire; y en la misma secuencia que estará la muestra cuando se esté calibrando posteriormente. Existe un procedimiento típico, el cual es definido por una entrada específica, un tipo de orificio calibrado con una rotación tipo lobe , desplazamiento positivo del medidor de flujo.

Unir la unidad de orificio de calibración a la admisión final del desplazamiento positivo patrón, fijar un extractor de alto volumen para variar el final del patrón

primario. Conectar una rama de un manómetro diferencial para medir únicamente la presión tope de la unidad de orificio de calibración; permitir que la otra rama abra hacia la atmósfera. Operar la unidad de motor soplador de alto volumen tiene algunas dificultades, pero flujos de aire constantes ( usualmente  $6 \text{ m}^3 / \text{min}$  ) se obtienen por períodos de tiempo definidos.

Registrar la lectura en el manómetro diferencial para cada flujo de aire. Los diferentes flujos de aire , se obtienen colocando una serie de platos resistentes, en intervalos de tiempo, entre la unidad de calibración y el patrón primario. La colocación del orificio antes de la entrada, reduce la presión en la entrada del patrón primario, por debajo de la atmosférica, por este motivo debe realizarse una corrección para el incremento en el volumen de aire causado por este decrecimiento en la entrada de presión. Unir una rama de otro manómetro diferencial a la entrada de presión tope del patrón primario; permitir que la otra rama permanezca abierta hacia la atmósfera.

Durante las mediciones de flujo de aire que se realizan inicialmente, medir la entrada real de presión del patrón primario con este manómetro. Medir la presión atmosférica con un barómetro. Hacer correcciones en la medida de volumen de aire al volumen de aire real, como se indica en 9.1.1. Luego se obtendrá la tasa de flujo de aire real,  $Q$ , como se indica en 9.1.2. Graficar, lecturas del manómetro diferencial de la unidad de orificio de calibración en función al caudal  $Q$ .

### 8.2.2 Muestreador de alto volumen.

a) Método del medidor rotatorio; construir un muestreador de alto volumen y colocar un filtro sin usar; girar por 5 minutos aproximadamente. Fijar un medidor rotatorio, leer la esfera y ajustarla hasta una lectura de 65; sellar el mecanismo de ajuste para que este no sea modificado. Para el motor, remover el filtro y fijar en este sitio la

unidad de orificio de calibración. Operar el muestreador de alto volumen a flujos de aire ( usualmente  $6 \text{ m}^3 / \text{min}$  ) diferentes en cada medición pero constante en el período. Registrar la lectura del manómetro diferencial y la lectura del medidor rotatorio para cada flujo. Hacer la conversión de la lectura del manómetro a  $\text{m}^3 / \text{min}$  y graficar las lecturas del medidor rotatorio en función de Q. Colocar nombre a la gráfica.

b) Método para destacar un indicador ; construir un muestreador de alto volumen con la unidad de orificio de calibración que se ha instalado. Girar durante 5 minutos aproximadamente. Fijar el indicador al plato de multi orificios, colocado en la descarga del muestreador ( usualmente este es el utilizado por el medidor rotatorio). Operar el muestreador a flujos de aire ( usualmente  $6 \text{ m}^3 / \text{min}$  ), diferentes pero constantes. Registrar las lecturas del manómetro diferencial en la unidad de orificio de calibración, y del indicador con su correspondiente flujo. Convertir las lecturas a  $\text{m}^3 / \text{s}$  ; graficar lecturas del indicador en función de Q. Identificar la gráfica con el muestreador particular y el indicador utilizado.

c) Método de registros; construir el muestreador de alto volumen, con la unidad de orificio de calibración instalado. Girar durante 5 minutos aproximadamente, fijar el registrador al plato multi orificios instalado previamente, y fije en la descarga del muestreador. Operar el muestreador a diferentes pero constantes flujos de aire ( usualmente  $6 \text{ m}^3 / \text{min}$  ). Registrar las lecturas del manómetro diferencial en  $\text{m}^3 / \text{min}$  y plotear lecturas del manómetro diferencial en función de Q. Identificar las gráficas con el muestreador particular y registros utilizados.

d) Se puede requerir una corrección del caudal Q, si existiese diferencias de presión ó temperatura durante la calibración del muestreador de alto volumen y la calibración del orificio, de ser necesario la corrección del caudal se obtiene como indica 9.2.1. La corrección sólo se puede aplicar a medidores de orificio con orificio de coeficiente constante. Estos coeficientes experimentales se encuentran

detallados en 5.2.1 ; que son constantes sobre el rango de operación normal del muestreador de alto volumen ( 0,6 a 2,2 m<sup>3</sup>/min --- 20 a 78 ft<sup>3</sup>/min ).

El estudio del método de calibración realizado por Lynam, Pierre y Cholak, recomienda según los resultados que se obtienen, no utilizar un transformador para regular la velocidad del motor del muestreador de alto volumen. Resistencia en forma de filtros de resistencia se pueden emplear como procedimiento patrón para variación de caudal durante la calibración del muestreador.

### 2.1.1.9.- Cálculos

#### 9.1 Orificio de calibración.

9.1.1 Calcular el verdadero volumen de aire, medido por el desplazamiento positivo del patrón primario, haciendo correcciones por presión de la siguiente forma:

$$P_a \times V_a = P_M \times V_M \qquad P_M = P_a - P_m$$

combinando ambas relaciones tenemos:

$$V_a = ( P_a - P_m ) \times V_M / P_a$$

donde:

$V_a$  = Volumen de aire a presión atmosférica ( m<sup>3</sup> )

$P_a$  = Presión barométrica (cm Hg)

$P_M$  = Presión en la entrada del patrón primario (cm Hg)

$P_m$  = Diferencia de presión entre la entrada del patrón primario y la atmosférica (cm Hg)

$V_M$  = Volumen medido por el patrón primario ( m<sup>3</sup> )

Convertir pulgadas de agua a pulgadas de mercurio :

-- pulgadas de agua x 73,48 x 10<sup>-3</sup> = pulgadas de mercurio

Convertir pulgadas de mercurio a centímetros de mercurio :

-- pulgadas de mercurio x 2,54 = centímetro de mercurio.

### 9.1.2 Cálculo de caudal.

$$Q = V_a / T$$

donde :

Q = Caudal ( m<sup>3</sup>/min )

T = tiempo ( min )

## 9.2 Calibración del muestreador

### 9.2.1 Calculo del caudal correcto ( Opcional )

donde:

$$Q_2 = Q_1 \times ( T_2 \times P_1 / T_1 \times P_2 )^{1/2}$$

Q<sub>2</sub> = Caudal correcto ( m<sup>3</sup>/ min )

Q<sub>1</sub> = Caudal durante la calibración del muestreador de alto volumen ( sección 8.2.2 )  
( m<sup>3</sup>/min )

T<sub>1</sub> = Temperatura absoluta durante la calibración de la unidad de orificio ( sección 8.2.1 ) (°K o °R)

P<sub>1</sub> = Presión barométrica durante la calibración de la unidad de orificio (sección 8.2.2)(cmHg)

T<sub>2</sub> = Temperatura absoluta durante la calibración del muestreador de alto volumen  
(sección 8.2.2 ) ( °K ó °R )

P<sub>2</sub> = Presión barométrica durante la calibración del muestreador de alto volumen  
(sección 8.2.2 ) ( cm Hg )

### 9.3 Volumen de muestra.

9.3.1 Conversión a  $m^3/min$ , del valor obtenido en el medidor rotatorio ó el indicador inicial y final utilizando la curva de calibración apropiada.

9.3.2 Cálculo del volumen de aire de muestra

$$V = ( Q_i + Q_f ) \times T / 2$$

Donde:

$V$  = Volumen de aire muestreado (  $m^3$  )

$Q_i$  = Caudal de aire inicial (  $m^3/min$  )

$Q_f$  = Caudal de aire final (  $m^3/min$  )

$T$  = Tiempo de muestreo ( min )

9.4 Cálculo de la concentración de partículas suspendidas:

$$S_p = ( W_f - W_i ) \times 10^6 / V$$

Donde:

$S_p$  = Concentración de partículas suspendidas (  $\mu g/m^3$  )

$W_i$  = Peso inicial del filtro ( g )

$W_f$  = Peso final del filtro ( g )

$V$  = Volumen de aire muestreado (  $m^3$  )

$10^6$  = Factor de conversión ( g / mg )

#### 2.1.1.10.- Efecto de almacenamiento

10.1 Muestras de material particulado se pueden mantener por tiempo indefinido, si se protegen de cualquier contaminación.

## **2.3.- METODO TENTATIVO DE ANALISIS PARA EL CONTENIDO DE PLOMO EN EL MATERIAL PARTICULADO ATMOSFERICO.**

### **2.3.1.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA**

#### **2.3.1.1 Principio del método**

1.1 Las muestras pueden ser recolectadas haciendo pasar un volumen de aire conocido a través de una membrana o un filtro de fibra de vidrio . Las muestras son disueltas y extraídas con una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. Posteriormente se realizan los análisis utilizando espectroscopía de absorción atómica con una longitud de onda para el plomo de 217 nm.

#### **2.3.1.2. Rango y Sensibilidad**

2.1 Este método se aplica a la determinación de plomo en un rango óptimo de 0,1 a 20  $\mu\text{g}$  de plomo / ml de solución. Utilizando el método como se describe, se puede determinar una concentración de plomo en la atmósfera de 0.01  $\mu\text{g}$  de plomo/ $\text{m}^3$ . Para esta concentración se recomienda un volumen mínimo de 2000  $\text{m}^3$  para muestras tomadas en un muestreador de alto volumen en filtros de 8"x10".

#### **2.3.1.3. Interferencias .**

3.1 No se reportan fuertes interferencias para el plomo. Cualquier posible interferencia debido al sílice de los filtros de fibras de vidrio o silicatos en las muestras, pueden ser superadas permitiendo que el ácido la extraiga, dejándola en reposo durante la noche y posteriormente centrifugar a 2000 RPM por 30 min.

3.2 Los sulfatos pueden causar interferencias. Como el sulfato es un componente potencial de la muestra y puede variar con el lugar, la presencia de esta sustancia debe ser determinada y acotada.

#### **2.3.14 . Precisión y Exactitud.**

4.1 La precisión del método no ha sido reportada usando muestras de aire, en todo caso en la determinación de plomo por un método similar, se obtiene una desviación estándar relativa de 10% para concentraciones urbanas.

4.2 La recuperación por este método es de 82%, siempre que la matriz de la muestra sea igual a la de los patrones.

#### **2.3.1.5 . Aparatos.**

5.1 Recolección de la muestra.

5.1.1 Filtros de Membrana equivalentes a las membranas Millipore, de tamaño apropiado para el volumen de muestra y velocidad, con un tamaño de poro de 0.80  $\mu\text{m}$ .

5.1.2 Filtros de fibra de vidrio solo pueden ser utilizado con un muestreador de alto volumen. El filtro sin utilizar ( que sirve como blanco ) debe ser analizado para establecer que esté libre de contaminación de plomo y su efecto potencial en la matriz

5.2 Vidriería. Se debe utilizar vidriería de borosilicato en los análisis. La vidriería debe ser lavada con HCl 1:1 y enjuagada con agua destilada. Se requieran vidriería, de laboratorio, apropiada para los análisis y preparación de las muestras.

5.3 Equipos.

5.3.1 Bombona de gas de acetileno.

5.3.2 Suplidor de aire.

- 5.3.3 Espectrofotómetro de absorción atómica.
- 5.3.4 Centrifuga.
- 5.3.5 Lámpara de cátodo vacío para determinación de plomo.
- 5.3.6 Un quemador-Trasador de laboratorio de baja temperatura LT7-600 o equivalente

#### **2.3.1.6. Reactivos.**

6.1 Reactivos químico grado de pureza - ACS o equivalente para utilizar en las pruebas. Al referirse al agua se entiende que implica agua bidestilada o equivalente. Si se quiere obtener mínimos valores en los blancos se debe tener cuidado en la selección de los reactivos y de seguir estas precauciones.

6.2 Acido clorhídrico concentrado ( 36.5-38.0%)

6.3 Acido nítrico concentrado (69.0-71.0%)

6.4 Nitrato de plomo (  $Pb(NO_3)_2$  )

6.5 Acido clorhídrico 1:10. Diluir 100 ml de ácido concentrado a un litro con agua.

6.6 Mezcla de ácido perclórico-nítrico. Añadir 10 ml de ácido perclórico concentrado a 90 ml de ácido nítrico concentrado.

#### **2.3.1.7. Procedimiento**

7.1 Preparación de la muestra.

7.1.1 En un filtro de fibra de vidrio de 8" x 10" del cual una sección de 7" x 9" ( 63 pulgadas cuadradas) es expuesta en el muestreador de alto volumen, se divide en secciones. La cantidad de filtro usada depende del tipo de muestra que se está analizando urbana o no urbana, individual o compuesta.

Las secciones de filtro para analizar el metal son disueltas en un quemador de baja temperatura. En este proceso, se forma un plasma de oxígeno por el paso del

oxígeno a través de un campo electromagnético de alta frecuencia, y el oxígeno activado reacciona con la muestra. Una combustión lenta tiene lugar a rangos de temperaturas de 50 a 250 °C. Un envase resistente al vapor se coloca en cada uno de los cinco compartimientos del quemador de baja temperatura y las tiras se queman a aproximadamente 150°C, o una hora a 250 Watts, hasta un cambio de presión de 1 mm de Hg con un flujo de oxígeno de 50cc / minuto.

El filtro quemado es colocado en un dedal de vidrio el cual es a su vez colocado en un tubo de extracción. Un frasco erlenmeyer de 125ml con una conexión "Tee" hembra se carga con 8ml de ácido clorhídrico (alrededor de 19%) y 32ml de ácido nítrico 40% en constante ebullición. El frasco se conecta al tubo de extracción, y el mismo se une con un condensador Allihn. Se pasa el ácido clorhídrico a reflujo a través de la muestra por tres horas. La muestra y el dedal de extracción permanecen a la temperatura de ebullición del ácido durante toda la extracción.

El tubo de extracción y el condensador se remueven del frasco erlenmeyer y el frasco es provisto de un termómetro adactable, el cual sirve como un retenedor del aerosol. El líquido extraído se concentra a 1 o 2 ml. en una cocinilla, y permitir que se enfríe y repose durante la noche. El material concentrado es transferido cuantitativamente a un tubo graduado de 15ml para centrifuga lavado tres veces antes de utilizarlo, con 5 a 10 gotas de HCl 1:10. Las muestras de zonas urbanas son diluidas a 4,4ml para tiras de 1" (40ml por 63 pulg<sup>2</sup> de filtros). Las muestras no urbanas se diluyen a 3ml para tiras de 2" (13.3ml por 63 pulg<sup>2</sup> de filtros). Luego de la dilución, las muestras son centrifugadas a 2000 RPM por alrededor de 30min y el líquido sobrenadante se decanta en tubos de polipropileno que son tapados y guardados mientras se hacen los análisis. Un mililitro de cada solución es diluido con HCl 1:10 a 10ml, para los análisis de absorción atómica.

7.1.2 Los filtros de membrana se incineran humedecidos con 10 a 20 ml de la mezcla de ácido nítrico y perclórico en un beaker de tamaño adecuado. En caso de dificultad en la oxidación de la materia orgánica puede ser llevada a cabo una primera oxidación con una mezcla de 20 ml de ácido nítrico y 5 ml de ácido perclórico, seguido por la adición de un segundo volumen de 20 ml de ácido nítrico, cuando el volumen se reduce antes a 5 ml ( deben tenerse todas las precauciones necesarias para manipular el ácido perclórico ). Luego que el filtro ha sido completamente quemado, el ácido se disminuye hirviendo hasta la aparición de vapores de ácido perclórico. Todos los blancos y patrones deben tratarse con el mismo volumen de ácido. Transferir a un cilindro graduado de polipropileno que contiene HCl 1:10 y añadir 1,2 ml de HCl 1:1, y diluir a 25 ml con HCl 1:10.

## 7.2 Análisis

7.2.1 Colocar el instrumento en condiciones de operación como recomienda el manual de operación del mismo. El instrumento debe ser colocado a la longitud de onda de máxima intensidad para la línea de 217,0 nm , de la lámpara de cátodo cóncavo.

7.2.2 Succionar los patrones preparados al momento de hacer la determinación . Los patrones deben estar en la misma matriz que las muestras. Registrar la absorbancia y preparar una curva de calibración, como se describe en la sección 8.1.

7.2.3 Succionar las muestras directamente en el instrumento y registrar la absorbancia de la misma manera que con los patrones. Asegurarse que la absorbancia esté dentro de la escala, diluya una alícuota apropiada a 10 ml. Succionar una cantidad de agua destilada entre cada muestra. Se debe succionar un blanco y un patrón con suficiente frecuencia para asegurar la exactitud en la determinación de la muestra.

### 2.3.1.8 Calibración y patrones

#### 8.1 Solución patrón de plomo

8.1.1 Patrón principal, el cual contiene 1,000 mg de plomo por ml. Disolver 1,598 g de nitrato de plomo ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) en un volumen mínimo de mezcla de 1:1 ácido nítrico - clorhídrico (10 a 25 ml). En completa disolución evaporar a 5 ml y diluir a 1L con HCl 1:1 en un frasco volumétrico tapado. Este patrón principal es estable por un 1 año almacenado en recipiente de polietileno.

8.1.2 Patrón diluido el cual contiene 0,10 mg de plomo por ml. Pipetear 10 ml del patrón principal dentro de un frasco volumétrico de 100 ml y diluir a volumen con HCl 1:1.

8.1.3 Patrones de plomo de trabajo. Preparar una solución patrón de trabajo de  $1\mu\text{g}/\text{ml}$  pipeteando 1 ml del patrón diluido en un frasco volumétrico de 100 ml, añadir 4,0 ml de HCl 1:1 y diluir a la marca con HCl 1:10. Repetir el procedimiento con las cantidades apropiadas del patrón diluido y HCl 1:1 con volumen total de 5 ml, para preparar patrones que contengan 2,0 ; 3,0 ; 4,0 y 5,0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  de plomo. Los patrones de trabajo deben ser preparados en el momento de hacer el análisis.

8.1.4 Calibración de la muestra; procedimiento de preparación. Cinco cantidades conocidas de plomo se añaden a tiras de fibra de vidrio de 1" o una porción equivalente de un filtro de membrana y lleva a cabo el procedimiento para establecer una gráfica de calibración para la preparación de la muestra. Si esta curva de calibración concuerda con la obtenida con los patrones de trabajo, sólo se necesita realizar esta tarea periódicamente para asegurar que el procedimiento de preparación de la muestra se está llevando a cabo adecuadamente. Si la gráfica de calibración para la preparación de la muestra difiere significativamente de la obtenida con los patrones de trabajo, entonces, la gráfica de calibración para la preparación de la muestra será usada para la determinación del contenido de plomo

de las muestras y esta calibración será preparada con cada grupo de muestras analizadas.

8.2 Blanco. Se debe llevar a cabo el procedimiento completo para un filtro en blanco.

### 2.3.1.9. Cálculos

9.1 Para el filtro de fibra de vidrio después que se han hecho las correcciones por el blanco, la concentración de plomo se calcula multiplicando la masa de plomo en cada ml en la misma alícuota, se multiplica por 10 y por el volumen total en la muestra urbana o no urbana ( 7.1.1 ). El resultado se divide por el volumen ( m<sup>3</sup> ) de aire representados por la porción del filtro seleccionado para análisis.

9.2 Expresión matemática

$$C = c \times 10 / V$$

Donde:

C = Concentración de plomo (  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  )

c = Concentración de plomo en la alícuota (  $\mu\text{g}/\text{ml}$  )

10 = Volumen de ácido con la muestra digerida ( ml )

V = Volumen total de aire corregido ( m<sup>3</sup> )

9.3 Para el filtro Millipore . Hecha la corrección por el blanco calcular la concentración como sigue:

$$C = c \times 25 / V$$

Donde:

C = Concentración de plomo (  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  )

c = Concentración de plomo en la alícuota (  $\mu\text{g}/\text{ml}$  )

25 = Volumen de ácido con la muestra digerida ( ml )

V = Volumen total de aire corregido por muestra (  $\text{m}^3$  )

### **2.3.1.10. Almacenamiento**

10.1 Los filtros con muestras pueden ser guardados indefinidamente si se mantienen tapados . Los ácidos con los filtros ya digeridos pueden ser guardados por un mes en envases de polipropileno.

**NOTA :** Existe una modificación ( 9 ) en el método en cuanto :

1.- Recolección y quemado de muestras.

1.1. Para muestras de humo , polvos industriales y material particulado atmosférico, se utilizan filtros de membranas celulosas de 0,8  $\mu\text{m}$  promedio de tamaño de poro ( Millipore tipo AA o equivalente ) . La bomba que se utilice para cualquier filtro de membrana debe ser capaz de mantener una velocidad constante de 7 cm / s mínimo, durante el período de muestreo. La tasa de flujo de muestra es monitoreada con un rotámetro calibrado o el equivalente a éste. La tasa de flujo, temperatura del ambiente, el tiempo y la presión barométrica se registran al comienzo y al final del período de recolección de la muestra.

1.2. Preparación de las muestras.

La mayoría de las muestras de ambientes particulares de trabajo y aire atmosférico, recolectados en filtros de membrana o celulosa , pueden prepararse por el método de la disolución total , que se describe a continuación .

1.2.1 Las muestras adecuadas para disolución total, incluyendo el filtro limpio y blancos ,mínimo un blanco por cada 10 filtros de muestras , son transferidos a beaker Phillips o Griffin de 125 ml ; se añade suficiente ácido nítrico concentrado hasta cubrir la muestra. Cada beaker se cubre con un vidrio reloj y calentado en una cocina de plancha ( 140 °C ) en una campana de extracción hasta que la muestra se disuelva y se produzca una solución, ligeramente, amarilla. Un calentamiento de 30 minutos es suficiente, para la mayoría de las muestras de aire. Sin embargo, puede ser necesario añadir un volumen adicional de  $\text{HNO}_3$  para completar el quemado y remoción de concentraciones de material orgánico, y dentro de estas condiciones serán necesarios mayores tiempos de quemado. Una solución clara en

el beaker indica el punto final del quemado. Luego, retirar el vidrio de reloj y dejar evaporar las muestras hasta que tengan un volumen de aproximadamente 10 ml

1.2.2. Colocar el beaker que contiene la muestra, en un plato caliente a 250 °C por varios minutos. Si se observan cenizas, retirar el beaker del plato, dejar enfriar y repetir el procedimiento 1.2.1. Si el residuo en el beaker es un material claro blanquecino, se enfría y se añade 1 ml de  $\text{HNO}_3$  y 2 a 3 ml de agua destilada. Se coloca nuevamente en el plato caliente y se agita, ocasionalmente, hasta que el residuo se disuelva y se observe una solución clara brillante. Se retira el beaker, y la solución es transferida cuantitativamente con agua destilada en un recipiente adecuado y aforar a 10 ml. Las muestras son diluidas a volumen con agua.

1.2.3. Los 10 ml de la solución pueden ser analizadas directamente para cualquier elemento de poca concentración en la muestra. Alícuotas de esta solución pueden ser diluidas a un volumen apropiado para los otros elementos de interés presentes en elevadas concentraciones ( nota: se requieren aproximadamente 2 ml de solución para cada elemento que se analice ). El factor de dilución dependerá de la concentración de los elementos en la muestra y del número de elementos que se requieran determinar .

### **Patrón de Plomo**

Disolver 1,598 g de nitrato de plomo [  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ], en 2 %  $\text{HNO}_3$  ( v / v ) .  
Aforar a 1L en un recipiente adecuado con  $\text{HNO}_3$  2 % ( v / v ).

### **Patrón diluido.**

Pipetear 10 ml del patrón de plomo ; añadir 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y aforar en un recipiente adecuado de 100 ml con agua destilada. Debe prepararse mensualmente.

### Patrones de trabajo .

Pipetear 1 ml del patrón de plomo diluido, 10 ml de  $\text{HNO}_3$  en un recipiente adecuado de 100ml y aforar a volumen con agua destilada. Esta solución contiene 1,0 ppm de plomo. Este proceso se repite utilizando 2,3,4,5 ml de la solución patrón. Estos patrones deben prepararse diariamente.

### Cálculos.

El volumen de aire muestreado sin corregir , se calcula promediando la tasa de flujo de la muestra al principio y al final , convirtiendola en  $\text{m}^3$  y multiplicando por el tiempo de recolección de la muestra.

$$V = \frac{F_B + F_E \cdot t}{2} \times 100$$

donde :

V = volumen de muestra sin corregir (  $\text{m}^3$  )

$F_B$  = tasa de flujo de la muestra inicial ( l / min )

$F_E$  = tasa de flujo de la muestra final ( l / min )

t = tiempo de recolección de la muestra ( min ) .

Si se requiere ,el volumen es corregido a 25 ° C y 101,3 KPa utilizando la siguiente fórmula :

$$V_{\text{corr}} = \frac{(298)(P)(V)}{(101,3)(T)}$$

donde :

$V_{\text{corr}}$  = volumen de muestra corregido (  $\text{m}^3$  )

$P$  = presión barométrica promedio durante el período de recolección de la muestra ( kPa )

$T$  = temperatura promedio durante el período de recolección de la muestra (°K)  $V$  = volumen sin corregir ( m<sup>3</sup> )

Luego se efectuar cualquier corrección necesaria por el blanco, la concentración del metal se calcula multiplicando la masa del metal por volumen en la alícuota de la muestra, por el volumen de la misma y dividiendo por la fracción que representa la alícuota del volumen total de la muestra y el volumen de aire recolectado por el filtro.

$$P = ( C \times V ) - B / V_{\text{corr}} \times F$$

donde :

$P$  = concentración del metal (  $\mu\text{g}$  metal / m<sup>3</sup> )

$C$  = concentración en la alícuota (  $\mu\text{g}$  metal / ml )

$V$  = volumen de la alícuota ( ml )

$B$  = masa total de metal en el blanco (  $\mu\text{g}$  )

$F$  = fracción de muestra total en la alícuota utilizada para medición (adimensional)

$V_{\text{corr}}$  = volumen corregido de muestra de aire ( m<sup>3</sup> )

## **2.4.- METODOS PARA LA DETERMINACION DE DIOXIDO DE NITROGENO.**

### **2.4.1.- METODO DEL ARSENITO DE SODIO**

#### **2.4.1.1.- Principio del método.**

En la antigüedad , el método de Griess - Saltzman para la determinación del  $\text{NO}_2$ , no se empleaba para muestreos extensos ó cuando el período de muestreo es mayor de 1 hora; luego era necesario un método de muestreo más estable.

En estas situaciones , es recomendable utilizar la modificación de Jacobs - Hochheiser ó el método del arsenito.

Este método permite :

- 1.- Retraso en el análisis colorimétrico por más de dos semanas después del muestreo.
- 2.- Muestrear por períodos largos de 24 horas.

El método del arsenito es sugerido por la E.P.A [ Registro Federal , 38 ( 110 ), 15, 175 ( 1973 )], como método de referencia para la determinación del  $\text{NO}_2$ , ya que la red nacional de muestreos de aire de la oficina de control de polución de aire, E.P.A requiere períodos de muestreos de 24 horas (en 31 días al azar por año).

Un método fácil , es el de Jacobs - Hochheiser, burbujeador de 24 horas; muestra una estequiometría de 1 : 1 de  $\text{NO}_2$  a ión nitrito. Sin embargo la eficiencia de recolección de este método es de 35 % .

Algunos investigadores establecen una diferencia sustancial de  $\text{NO}$ . Una objeción que se le hace a este método es la menor y variable eficiencia de recolección , además de unas condiciones experimentales carentes de control..

En un estudio realizado por Christie, Lidzey y Radford, encuentran que se puede aumentar la eficiencia de recolección de 35 a 95 % , aumentando la cantidad de

arsenito de sodio a la solución de absorción.

#### **2.4.1.2.- Precisión**

El rango normal del método es de 5 a 750  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Produciendo una absorbancia de 0,02 ( adim ), utilizando celdas de 1cm. Se observa una desviación estándar relativa de 5% a una concentración de  $\text{NO}_2$  de 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

#### **2.4.1.3.- Reactivos**

( grado analítico ACS ó equivalente ).

3.1 Sulfanilamida : 20g de este reactivo se disuelven en 700ml de agua destilada. Se mezclan 50ml de ácido fosfórico 85% y se diluye a 1L

Esta solución puede permanecer estable por un mes cuando se congela.

3.2 Reactivo de Absorción.

Se disuelven 4g de Hidróxido de Sodio y 1g de Arsenito de Sodio en agua destilada y enraza a 1L.

3.3 Reactivo Saltzman

Se disuelven 0,5g de reactivo n-(naftil) etilendiamina dihidrocloruro en agua hasta completar 500ml de solución. Se puede preservar por un mes refrigerada.

3.4 Solución Patrón de Nitrito

Se disuelven 0,15 g de Nitrito de Sodio en agua destilada y se diluye a 1L ; esta solución contiene 1000 $\mu\text{g}$   $\text{NO}_2/\text{ml}$ .

Cuando se utiliza Nitrito de Sodio de una concentración mayor del 97%, se debe multiplicar por un factor gravimétrico ( F ) que permite obtener una relación entre el

ión nitrito y el  $\text{NO}_2$

$$F = 1500 \times 100 / \%p \text{ NaNO}_2$$

Nota: No necesariamente deben pesarse 0,15g de Nitrito de Sodio. Puede utilizarse un peso entero y calcular F .

### 3.5 Peróxido de Hidrógeno

Se diluyen 0,2 ml del peróxido de hidrógeno 30% en volumen a 250ml , utilizando agua destilada.

#### 2.4.1.4.- Método del Arsenito.

Sistema de absorción.

Las celdas de absorción son tubos de polipropileno. Cada tubo se calibra para que contenga 50ml del reactivo de absorción.

Agregar 50ml del reactivo de absorción .

Se utilizan también tubos de polietileno cuando se les colocan soportes de goma que impidan perturbaciones en los valores.

El tubo de descarga de la muestra que llega hasta el fondo del burbujeador es de 5mm aproximadamente ; 152 mm de largo dejando un saliente de 0,6 +/- 0,2 mmdi.

El flujo de la muestra se calibra con una aguja hipodérmica calibre 27; la cual se utiliza para permitir un flujo de aire de muestra de 190 a 210  $\text{cm}^3/\text{min}$ , utilizando para ello una bomba que mantenga una presión de 0,6 atmósferas, a través del orificio de la aguja. Para mantener este flujo constante se puede calibrar la aguja limitando el orificio a través del cual pasa el aire a un rotámetro calibrado. Esta aguja se puede descargar y reemplazar por una nueva, después de un muestreo de 24horas.

#### **2.4.1.5.- Procedimiento del Muestreo**

Se colocan en el tubo de absorción 50ml del reactivo de absorción; el flujo se mide con el sistema preparado para muestrear, utilizando un rotámetro calibrado al final de la probeta de la muestra. En este momento el flujo debe ser, aproximadamente, 85% del caudal de flujo de calibración de la aguja. Luego de reemplazar el embudo, encender la bomba.

#### **2.4.1.6.- Análisis Colorimétrico**

Después de añadir agua que se pierde por evaporación durante el muestreo, añadir 10ml de la solución de absorción expuesta en un recipiente adecuado de 50ml. Añadir 10ml de solución de Sulfanilamida y agitar; luego agregar 1,4 ml de reactivo Saltzman. Tratar una porción de 10ml de reactivo de absorción en la misma forma para utilizarlo como blanco. Esperar 10 min para permitir que se desarrolle el color óptimo. Luego medir la absorbancia a 540 nm en función del reactivo de absorción y utilizando la curva patrón, obtener el valor de la masa de  $\text{NO}_2$  por ml de reactivo.

#### **2.4.1.7.- Calibración**

5ml de solución patrón de Nitrito se diluye a 0,2 L, utilizando reactivo de absorción, para formar el patrón de Nitrito de aproximadamente  $25\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2/\text{ml}$ , dependiendo del factor F y del peso del  $\text{NaNO}_2$ . Se afora con el reactivo de absorción a 250 ml en recipientes adecuados que contengan 1,2,5,15 ml de la solución patrón de Nitrito. Estas soluciones las cuales contienen (0,5; 1; 1,25;  $1,5\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2/\text{ml}$ ) se colocan en celdas de 1cm. Se mide la absorbancia a 540nm. Se grafica en el eje X los  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2/\text{ml}$  de reactivo de absorción y en el eje Y la absorbancia.

Nota: Los valores de concentración indicados por el método para la realización de la curva de calibración están errados, los valores correctos son : 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,5  $\mu\text{g}$  de  $\text{NO}_2$  / ml.

#### 2.4.1.8.- Cálculos

El volumen de muestra de aire , se calcula multiplicando la tasa de flujo de muestra promedio en el tiempo. El volumen se multiplica por  $10^{-6}$  para llevarlo a  $\text{m}^3$ .

El nivel de  $\text{NO}_2$  en el ambiente se determina como:

$$N = M \times 50 / 0.85$$

Donde:

N = Concentración de  $\text{NO}_2$  (  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  )

M = Concentración de  $\text{NO}_2$  (  $\mu\text{g} / \text{ml}$  )

50 = volumen del reactivo de absorción ( ml )

0,85= eficiencia empírica de la recolección ( adim )

V = volumen de la muestra de aire (  $\text{m}^3$  )

$$O = P \times 5.32 \cdot 10^{-4}$$

Donde:

O = Concentración de  $\text{NO}_2$  ( ppm )

p = Concentración de  $\text{NO}_2$  (  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  )

## **2.4.2.- REACCION GRIESS - SALTZMAN**

### **2.4.2.1.- Principio del método.**

1.1 El dióxido de nitrógeno se absorbe en un reactivo que produce un color, cuando se pone en contacto con el nitrógeno. Este color es rosado, el cual es estable en 15 minutos y puede ser leído en un instrumento apropiado a 550 nm.

### **2.4.2.2.- Rango y sensibilidad.**

2.1 Este método se aplica para la determinación manual del dióxido de nitrógeno en la atmósfera, en un intervalo de 0,005  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; alrededor de 5 ppm en volumen ó 0,01 a 10  $\mu\text{g} / \text{l}$  cuando el muestreo se realiza mediante burbujas . Es utilizado cuando se requiere alta sensibilidad.

2.2 Empleando los métodos de la botella evacuada o de las jeringas de vidrio, se pueden muestrear concentraciones de 5 a 100 ppm en atmósferas industriales y en chimeneas de quemadores de gas.

Para mayores concentraciones, por escape de automóviles y / o por muestras relativamente elevadas en contenido de dióxido de azufre, se deben aplicar otros métodos.

### **2.4.2.3.- Interferencias :**

3.1. Una relación de uno a diez ,de dióxido de azufre a dióxido de nitrógeno, no produce interferencia. Una relación de uno a treinta , lentamente bloquea el color a un grado de poca importancia. La adición de 1 % de acetona al reactivo antes de utilizarlo, retarda la decoloración por formación de otro producto temporal con dióxido de azufre. Este permite leer en los límites de 4 ó 5 horas, en lugar de los 45 minutos requeridos cuando no se agrega la acetona , sin interferencia apreciable. La interferencia de dióxido de azufre puede ser problemática en algunas muestras

de chimeneas de gas.

3.2 Una relación de uno a cinco, de Ozono a dióxido de nitrógeno, causa una interferencia , ocurriendo el máximo efecto en 3 horas. El reactivo se torna ligeramente naranja.

3.3. El nitrato de peroxiacetil( PAN ), puede dar una respuesta de 15 a 35 % de una concentración molar equivalente de dióxido de nitrógeno . En el aire común la concentración de PAN es poca como para causar un error significativo.

3.4. Las interferencias de otros óxidos de nitrógeno y otros gases, que pueden encontrarse en aire poluído, son despreciables. En algunos casos , si se utiliza el método de la botella evacuada ó el de la jeringa en muestreos de concentraciones por encima de 5 ppm , es posible encontrar interferencias por el NO debido a la oxidación del NO<sub>2</sub> .

3.5. Si está presente algún agente extraño, oxidante o reductor , el color debe ser determinado antes de 1 hora , si es posible para minimizar cualquier pérdida.

#### **2.4.2.4.- Precisión y exactitud.**

4.1 Si el trabajo se realiza con cuidado, se puede tener una precisión de 1% , los factores limitantes son : las mediciones del volumen de muestra y la absorbancia del color.

4.2 Hasta el presente los datos de exactitud no han sido evaluados, en base a la bibliografía consultada.

#### **2.4.2.5.- Aparatos.**

5.1 Absorbedor . La muestra es absorbida en un burbujeador de vidrio, con un diámetro de poro de 60  $\mu\text{m}$ .

5.1.1 La posidad del desmenuzador de burbujas afecta la eficiencia de la absorción tanto como la tasa de flujo de muestreo . Se puede esperar una eficiencia de

alrededor de 95 %, con una tasa de flujo de 4 l / min. ó menos y diámetro máximo de poro de 60  $\mu\text{m}$  .

Desmenuzadores con un diámetro máximo de poro menor de 60  $\mu\text{m}$  permiten una mayor eficiencia , pero requieren una caída de presión que no es conveniente para muestrear. Con un desmenuzador brusco, se obtienen eficiencias menores , pero estos pueden ser utilizados si la tasa de flujo es reducida.

5.1.2 Anteriormente, el control de la calidad de las manufactureras era mas bien escaso, entonces se decide medir periódicamente la porosidad del absorbedor como sigue : con cuidado , limpiar el aparato con una solución de dicromato - ácido sulfúrico concentrado y luego enjuagarlo completamente con agua destilada . Colocar el burbujeador , añadir suficiente agua destilada hasta apenas cubrir la porción del desmenuzador , y medir el vacio requerido para observar las primeras burbujas de aire desmenuzados a través del desmenuzador . El cálculo del diámetro máximo de poro es como sigue :

$$M = 30 s / p$$

M = máx diam. de poro (  $\mu\text{m}$  )

donde :

s = superficie de tensión de agua a la temperatura de examen ( dinas / cm) ( 73 a 18°C ; 72 a 25°C y 71 a 31°C )

p= vacio medido ( Torr ).

5.1.3. Enjuagar completamente el burbujeador con agua y esperar que se seque, antes de utilizarlo. Un burbujeador enjuagado y escurrido varias veces puede ser utilizado , si el volumen de agua retenido es añadido al reactivo de absorción para el cálculo de resultados. Esta corrección ( r ), puede ser determinada de la siguiente manera : añadir dentro de un burbujeador escurrido exactamente 10 ml de la solución coloreada , igual a la que se expuso previamente al reactivo de absorción , de absorbancia A1 .

Colocar el burbujeador y hacerlo girar para enjuagar la parte de adentro de la solución. Enjuagar la solución desmenuzada, bombeando suavemente con un bulbo fregador. Leer la nueva absorbancia ( $A_2$ ) de la solución. Entonces:

$$10 A_1 = (10 + r) A_2$$

o

$$r = 10 [(A_1 / A_2) - 1]$$

5.2 Idear la medición de aire. Es ideal un rotámetro de vidrio capaz de medir, exactamente, un flujo de 4 l / min. Es conveniente un medidor húmedo para verificar la calibración.

### 5.3 Muestreador de sondeo.

Se necesita un tubo de vidrio o de acero inoxidable de 6 a 10 mm de diámetro, provisto de un orificio de entrada inclinado cubierto, embudo o punta. Debe colocarse un tapón de fibra de vidrio, que ajuste suavemente en el sondeo, para evitar las gotas y el material particulado. El volumen remanente en el sistema debe mantenerse al mínimo para permitir un flujo rápido durante el muestreo y así evitar pérdidas de dióxido de nitrógeno en la superficie.

5.4. Botellas para captar muestras. Botellas de vidrio borosilicato con tapón de vidrio de 30 a 250 ml de capacidad, son adecuadas si están provistas de una pieza acoplada de unión agarrada a la llave para vaciar.

Calibrar el volumen, que pasa por la pieza de conexión, primero vacía y luego llenar la llave con agua destilada.

5.5. Jeringas de vidrio. Es recomendable que sean jeringas de 50 ó 100 ml para muestrear aunque son menos exactas que las botellas.

5.6 Bomba de aire. Una bomba de vacío capaz de extraer el flujo de muestra requerido con intervalos mayores de 30 minutos.

Es conveniente una conexión "Tee" en el orificio de entrada. La conexión de entrada al muestreador debe ir seguida de un lazo apropiado y de una válvula de aguja, preferiblemente de acero inoxidable. La segunda entrada debe tener una válvula para derrames en un exceso de flujo de aire limpio para prevenir la condensación de los vapores del ácido acético del reactivo de absorción, con la consecuente corrosión de la bomba. Alternativamente se puede utilizar cal soda en la trampa. Un filtro y un orificio crítico deben ser sustituidos por la válvula de aguja.

5.7 Espectrofotómetro o colorímetro. Un instrumento de laboratorio deseable para la medición del color rosado a 550 nm, con celdas tapadas. La amplitud de banda de longitud de onda no es crítica para esta determinación.

#### **2.4.2.6.- Reactivos**

6.1. Pureza de los químicos. Los químicos deben ser reactivos grado analítico.

6.2. Agua libre de nitritos. Las soluciones se preparan con agua libre de nitritos. Si se utiliza agua destilada o deionizada que contiene impurezas de nitrito se produce un color rosado cuando se añade al reactivo de absorción, redestilarla en un destilador de vidrio, luego añadir cristales de permanganato de potasio y de hidróxido de bario.

6.3. Solución almacenada de N - ( 1 - Naftil ) - Etilen - diamina dihidroclorico (0,1%). Disolver 0,1 g del reactivo en 100 ml de agua. La solución se mantiene estable si se almacena, tapada, en una botella ámbar y refrigerada.

6.4. Reactivo de absorción. Disolver 5 g del ácido sulfanílico anhidro ( ó 5,5 g de  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ) en 1L de agua que contenga 140 ml de ácido acético glacial. Un ligero calentamiento puede acelerar el proceso. A la mezcla enfriada , añadir 20 ml de la solución almacenada de N - ( 1 - Naftil ) - etilendiamina hidroclicorico 0,1%, y diluir a un litro. Evitar prolongado contacto con el aire, durante la preparación y uso del reactivo, ya que debido a la absorción de dióxido de nitrógeno hay una decoloración del mismo . La solución puede permanecer estable por varios meses si se mantiene en refrigeración. El reactivo de absorción debe dejarse calentar a la temperatura del cuarto, antes de utilizarlo.

6.5. Solución patrón de nitrito de sodio ( 0,0203 g/l ).

1 ml de esta solución de trabajo, de nitrito de sodio (  $\text{NaNO}_2$  ) , produce un color equivalente al que produce un volumen de 10  $\mu\text{l}$  de dióxido de nitrógeno ( 10 ppm en 1L de aire a 760 Torr y 25 °C ). Debe ser preparada cada vez que se haga la dilución de una solución almacenada concentrada, que contiene 2,03 g del reactivo grado estándar sólido (calculado como 100% ) por litro. A temperatura ambiente, la solución almacenada puede permanecer estable por 90 días; refrigerada se puede preservar por 1 año.

#### **2.4.2.7.- Procedimiento.**

7.1. Muestreo. A continuación se describen tres métodos.

Las concentraciones por debajo de 5 ppm, se miden por el método del burbujeador. Concentraciones mayores pueden ser muestreadas por el método de la botella evacuada, o mas conveniente, aunque menos precisa, por el método de la jeringa de vidrio.

7.1.1. Método del burbujeador.

Ensamblar, en orden, un muestreador de prueba ( opcional ), un rotámetro de

vidrio, un difusor absorbedor y una bomba. Utilizar conexiones de vidrio aguas arriba del absorbedor. Conexiones de vidrio de extremo a extremo ligeramente engrasadas o también tuberías de goma de caucho se utilizan para evitar las pérdidas con longitudes mínimas. El rotámetro muestreador puede ser utilizado aguas arriba del burbujeador, verificando que no existan pérdidas del dióxido de nitrógeno. El rotámetro se debe mantener libre de polvo o aerosoles. Añadir 10 ml del reactivo de absorción, en un difusor seco. Aspirar una muestra de aire a través de este, para desarrollar suficiente color al final (30 min aprox). Anotar el volumen total de aire muestreado, temperatura y presión ambiental.

#### 7.1.2. Método de la botella evacuada.

Las muestras se colocan en recipientes adecuados de 10,0 ml (u otro volumen conveniente) de reactivo de absorción.

Para celdas, de espectrofotómetro de 1 cm, una relación de volumen de muestra de aire de 5:1 a volumen de reactivo, puede cubrir un rango de concentración por encima de los 100 ppm; una relación de 25 : 1 es suficiente para medir por debajo de 2 ppm. Para mayor seguridad en los resultados, envolver la botella con un hilo protector o con una cinta de fibra de vidrio. Engrasar la junta ligeramente con silicón o con grasa de fluorocarbón. Es conveniente utilizar una llave de conexión "Yee"; conecte un brazo a la fuente de la muestra, otro a la bomba de vacío y el tercero a una " Tee " unido a la botella y a un manómetro de mercurio o a un indicador preciso.

En la primera posición de la llave de conexión " Yee " , la botella es evacuada a la presión de vapor del reactivo de absorción. En la segunda posición de la conexión " Yee ", la bomba de vacío aspira aire a lo largo de la línea de muestreo, hasta nivelar completamente. El vacío actual en la botella de muestra se lee en el manómetro. En la tercera posición, la línea de muestreo se conecta a la botella avacuada y se recolecta la muestra. La llave de conexión en la botella se cierra.

Esperar 15 min mezclando ocasionalmente para completar la absorción y desarrollo del color. Registrar la temperatura y la presión. Esta última, es la diferencia entre las condiciones: llena y vacío, y el volumen sin corregir es el que tiene la botella, más el de la conexión y menos el volumen del reactivo de absorción.

#### 7.1.3. Método de la jeringa de vidrio.

Se mantienen cubiertos, dentro de una jeringa de vidrio de 50 ó 100 ml, 10 ml de reactivo de absorción, y succión 40 ó 90 ml de aire, en el tiempo de muestreo. La absorción de dióxido de nitrógeno es completada, cubriendo y agitando vigorosamente por 1 minuto, después que el aire es expulsado; cuando las concentraciones esperadas son apreciables, por ejemplo 20 ppm de óxido nítrico, la interferencia causada por la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno, se minimiza expulsando el aire de muestra inmediatamente después del período de absorción. Se puede succionar aire adicional y repetir el proceso varias veces para desarrollar suficiente color final.

#### 7.2. Medición de color.

Después de la recolección de la muestra, aparece un color rojo violeta. El desarrollo del color se completa en 15 min a la temperatura del cuarto. Comparar visualmente con patrones o leer en un espectrofotómetro a 550 nm, utilizando reactivo inexpuesto como referencia.

7.2.1. Si el color es rojo oscuro, puede ser diluido con reactivo de absorción inexpuesto. Luego la absorbancia medida se multiplica por el factor de dilución.

#### **2.4.2.8.- Calibración y Estandarización .**

8.1 Cualquiera de los dos métodos de calibración puede emplearse, pero lo más conveniente es la estandarización con solución de nitrito. La estandarización óptima se obtiene por estandarización con muestras de gas conocidas exactamente, en un

sistema de dilución de flujo preciso. La técnica del tubo de permeación, recientemente desarrollada, parece promisoría. Si se utiliza el método gaseoso, el factor estequiométrico se elimina de los cálculos. La concentración de los patrones cubre el rango de las muestras.

## 8.2. Método de la solución de nitrito.

Añadir alícuotas de la solución de  $\text{NaNO}_2$  a 1L ( debe medirse exactamente ) en frascos adecuados de 25 ml y aforar con reactivo de absorción. Mezclar y esperar 15 minutos para que se desarrolle el color completamente; luego leer las absorbancias ( 7.2 ).

8.2.1. Con estas cantidades de solución patrón se deben obtener resultados satisfactorios si se miden cuidadosamente. Preparar las soluciones de calibración, mencionadas anteriormente, a un volumen total de 25 ml , antes que los 10 ml del volumen utilizado para las muestras; esto facilita la precisión. Se puede aforar con volúmenes mayores.

8.2.2. Graficar las absorbancias de los colores patrones en función del volumen ( $\mu\text{l}$ ) de dióxido de nitrógeno por volumen de reactivo de absorción (ml). Luego los valores serán iguales a los correspondientes ml de solución patrón de nitrito en el intervalo de 0,4 ( sección 9.2.2 ). Si se prefiere graficar la transmitancia, se debe graficar en papel semilogarítmico. La gráfica sigue la Ley de Beer. Trazar la línea recta que partiendo del origen sea la de mejor ajuste; determinar la pendiente ( K ), la cual es  $\mu\text{l}$  de  $\text{NO}_2$  interceptando en una absorbancia de exactamente 1,0 o hasta 10 % de transmitancia . Para celdas de 1cm , el valor de K es de aproximadamente 0,73 .

## 8.3. Método de los patrones gaseosos.

A continuación, se bosquejan dos técnicas.

### 8.3.1. Sistema para estandarización de gases :

Se colocan 5 ml aproximadamente de dióxido de nitrógeno puro y líquido en un burbujeador de vidrio de 10 mm de diámetro y 100 mm de longitud, provisto con llaves de conexión de vidrio molido y juntas esféricas, en ambos extremos de los tubos de entrada y salida. El burbujeador es sumergido en un termo con hielo y conectado a una línea de aire . Colocar una bomba con medidor de flujo, que arroje una corriente fija de aire de pocos ml / min al burbujeador , de allí , a lo largo de los dos medidores de flujo , los cuales permiten descargar mas del 90 % del  $\text{NO}_2$ , y finalmente a la corriente de aire filtrado con carbón ( 1000 a 1500l/min ) de un soplador. Todo el aire pasa a través de un anemómetro Biran de 10 cm, el cual se coloca al final de una pipeta de 10mm de diámetro. Estas medidas fueron encontradas empíricamente , tomando las lecturas del anemómetro en ft / min , que en un período de 1,64min es equivalente a l / min. El burbujeador pesa 0,1mg al comienzo y al final de un período de tiempo medido con precisión. Las llaves de conexión son cerradas cada vez que el burbujeador es removido del baño de hielo y secado para pesarlo.,

8.3.2. Otro sistema de preparación ; el de las diluciones conocidas de dióxido de nitrógeno , consiste en hacer una dilución preliminar, alrededor de 0,4 %, de dióxido de nitrógeno en aire, en un tanque de acero inoxidable a 1.000 lb de presión. En la siguiente dilución , por aire en un sistema de flujo a presión atmosférica, de la mezcla del tanque analizado, se controla con un tapón de asbesto y un manómetro, produciendo concentraciones de 0,1 a 10 ppm de  $\text{NO}_2$ .

8.3.3. Muestras de mezclas de gas por el método del burbujeador, 7.1.1, y leer los colores 7.2. Seleccionar las concentraciones y volúmenes de muestras, para que los colores se encuentren dentro del rango de absorbancia del espectrofotómetro.

8.3.4. La estandarización por muestras gaseosas se puede basar en la afinidad: peso - volumen, sobre cada una, si la fuente de dióxido de nitrógeno es pesada; o

una afinidad: volumen - volumen si la fuente es la mezcla del tanque analizado.

8.3.5. Calcular la concentración de la muestra de la corriente de aire, C, en ppm por volumen:

$$C = [10^6 (W1 - W2)] / t \times 0,532 / F1 \times F2 / F3 \quad \circ$$

$$C = Ct \times F2 / F3$$

donde:

C = Concentración de la muestra de aire ( ppm )

W1 y W2 = peso inicial y final de dióxido de nitrógeno por burbujeador (o tubo de permeación)

el peso perdido está usualmente entre 0,01 y 0,05 g .

t = intervalo de tiempo entre pesos ( min ).

0,532 = volumen ideal en condición estándar

F1 = tasa de flujo de aire que pasa a lo largo del burbujeador de dióxido de nitrógeno ( o a través del tubo de permeación , corregido a condición estándar ) ( l / min )

F2 = tasa de flujo de la muestra de gas concentrado, inyectado dentro de la corriente de aire de muestra. ( l / min )

F3 = tasa de flujo total de la corriente de muestra de aire . ( l / min ).

Ct = concentración analizada del tanque de mezcla ( ppm / vol. base de un gas ideal ).

8.3.6. Para cada color patrón , calcular los  $\mu\text{l}$  de  $\text{NO}_2$  / ml de reactivo de absorción .

$$D = C \times V$$

donde :

D = concentración de  $\text{NO}_2$  ( $\mu\text{l} / \text{ml}$ ).

V = volumen de aire de muestra , en condición estándar ( l / ml de reactivo de absorción ).

8.3.7. Graficar las absorbancias de los colores obtenidos en función del volumen de dióxido de nitrógeno gaseoso / ml de reactivo de absorción . Trazar la línea recta que partiendo desde el origen, sea la de mejor ajuste, y determinar la pendiente K ( el valor de  $\mu\text{l} / \text{ml}$  interceptado a una absorbancia de 1,0 exáctamente ).

#### **2.4.2.9.- Cálculos.**

9.1. Por conveniencia , se fija como condición patrón: 760 Torr y  $25^\circ\text{C}$ , ya que el volumen del gas es de 24,47 l. Este es idéntico con la condición patrón para los valores umbrales límite de la Conferencia Americana de Higienistas Industriales ; es cerrado a las condiciones utilizadas por equipos de manipulación de aire, de 29,92 mmHg,  $70^\circ\text{F}$  y 50 % de humedad relativa, a las cuales el volumen molar del gas es de 24,761 ó 1,2 % mayor .

9.1.1. Generalmente la corrección del volumen de muestra a esa condición patrón, es mínima y puede ser omitida; sin embargo, para mayor precisión, esta se puede realizar utilizando la ecuación de gases ideales.

9.2. La estandarización de la solución de nitrito se basa en la observación empírica, ya que , un mol de nitrito de sodio produce el mismo color que un mol de dióxido de nitrógeno.

9.2.1. Este factor se aplica para calcular la equivalencia de la solución de nitrito al volumen de  $\text{NO}_2$  absorbido de la siguiente forma :

1 ml de la solución patrón de trabajo contiene  $2,03 \times 10^{-5}$  g  $\text{NaNO}_2$ . Ya que el peso

molecular del  $\text{NaNO}_2$  es 69,00 g, esto es equivalente a :

$$[ 2,03 \times 10^{-5} ] / 69,00 \times 24,47 / 0,72 = 1,00 \times 10^{-5} \text{ l} = 10 \mu\text{l de NO}_2$$

9.2.2. En la sección de calibración 8.2, el patrón que contiene 1ml de solución de nitrito (  $10 \mu\text{l NO}_2$  ) por 25 ml de volumen total, es equivalente a  $10 / 25$  ó  $0,4 \mu\text{l}$  de  $\text{NO}_2$  por ml.

9.3. Calcular la concentración de dióxido de nitrógeno como sigue :

$$Q = A \times K / V$$

donde :

Q = concentración de dióxido de nitrógeno en la muestra ( ppm )

A = absorbancia.

k = factor de estandarización de 8.2.2 ó 8.3.7.

V = volumen de aire de muestra, en condición patrón ( l / ml de reactivo de absorción ).

Si se prefiere , el gráfico de 8.3.2 ó 8.3.7 se puede utilizar en lugar de la ecuación como sigue :

$$Q = B / V$$

donde :

B = Volumen de  $\text{NO}_2$  por volumen de reactivo de absorción (  $\mu\text{l NO}_2 / \text{ml}$  ).

9.3.1. Si V es un simple múltiplo de K , los cálculos se simplifican . Así, para el valor de K de 0,73 citado anteriormente, y un muestreo exacto de 7,31 de aire a través del burbujeador el cual contiene 10 ml de reactivo de absorción ,  $K / V = 1$  , y la absorbancia es de igual forma ppm directamente.

9.3.2. Para un trabajo exacto se debe efectuar la corrección por eficiencia de muestreo y por pérdida del color , utilizando la siguiente ecuación :

$$Q = A_c \times K / V.E$$

donde :

$A_c$  = absorbancia corregida ( adim ).

$E$  = eficiencia de muestreo . Para un burbujeador ,  $E$  se estima realizando pruebas con dos burbujeadores en serie ( sec. 5.1.1 ) . Para una botella o jeringa  $E = 1,0$ .

La absorbancia es corregida por pérdida del color ( sec. 10 ) , cuando existe un tiempo prolongado entre el muestreo y la medición de la absorbancia.

#### **2.4.2.10.- Efectos de almacenamiento.**

10.1. El color se puede preservar , si se mantiene tapado, se evitan pérdidas de 3 a 4 % en absorbancia por día ; sin embargo, si están presentes en la muestra , oxidantes o reductores extraños en concentraciones que excedan considerablemente la del dióxido de nitrógeno, el color se debe determinar lo más rápido posible, para minimizar cualquier pérdida. ( sección 3 para efectos de gases interferentes ).

# *Capítulo 3*

*METODOLOGIA EXPERIMENTAL*

*Y*

*DISEÑO DEL SISTEMA*

### **3.1 Selección del sitio de captación**

El sitio seleccionado para la captación, se fija de tal manera que se pueda utilizar el equipo existente en el Laboratorio de Aire del Departamento de Ingeniería Sanitaria de la Facultad de Ingeniería de la UCV; con la finalidad de disminuir los costos que implicaría el montaje de un nuevo equipo; además, existen registros de ensayos efectuados anteriormente en esta estación, lo cual permite comparar los resultados.

Otro motivo para la selección de este sitio, es que corresponde a la Estación N° 2 de la REDPANAIRE y por consiguiente, existen publicaciones de registros anteriores en este mismo sitio. Esto permite comparar los valores obtenidos con datos existentes de fechas anteriores, y además dar continuidad a estos registros, de tal manera que puedan ser considerados en estudios posteriores.

### **3.2 Ubicación geográfica**

El equipo de captación se instala en la fachada sur del Laboratorio de Aire del edificio de Ingeniería Sanitaria, cuyos límites son: al Norte con la Escuela de Ingeniería de Petróleo, al Sur con la Plaza las Tres Gracias, al Este el edificio del Departamento de Ingeniería Hidráulica, al Oeste las instalaciones de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Políticas;

### **3.3. Sistema de Captación.**

**3.3.1** En el Laboratorio de Aire del Edificio de Ingeniería Sanitaria, se encuentra una tubería de P.V.C; instalada en un orificio de la pared; dicha tubería es de 1/2", en el orden de 6 m de largo y el punto de captación se encuentra a 2 m de altura del suelo.-

Este sistema consiste de un dispositivo captador de muestra de aire conectado a un equipo de filtración el cual consta de un filtro y un portafiltro que permiten retener las partículas; a su salida una manguera de goma que conduce el aire al recipiente que contiene el reactivo de absorción del dióxido de nitrógeno; otra manguera de goma transporta el aire que sale de este recipiente hasta el que contiene el reactivo de absorción del dióxido de azufre. Finalmente este aire pasa a través del contador de volumen de aire a la bomba de succión, la cual lo expulsa al exterior.

### **3.3.2 Modificaciones**

El dispositivo captador de muestra de aire del exterior del laboratorio, se reemplaza por otro con las mismas características, debido a que pruebas efectuadas, permiten observar una excesiva humedad interna en la tubería, la cual impide una captación eficiente ya que las partículas se adhieren a las paredes internas de la tubería.

### **3.3.3 Instalación**

Se coloca una tubería de PVC de 1/2" de diámetro interno, de 6 m aproximadamente, para reemplazar la existente.

La diferencia de altura entre la salida del exterior del laboratorio y el punto de captación, obligan a utilizar codos de 90°; lo cual permite fugas de aire en las tuberías; esto se corrige utilizando teflón o cualquier otro material sellador.

En el punto de captación se instala un embudo que facilita la captación de los contaminantes, dicho embudo se coloca invertido para evitar obstrucciones ocasionadas entre otras cosas por lluvia, hojas o cualquier otro material.

La distancia entre el embudo invertido y la fachada sur del Laboratorio de aire es de 5 metros aproximadamente; a una altura de 2 m del suelo.

En el punto de captación se instala un embudo que facilita la captación de los contaminantes, dicho embudo se coloca invertido para evitar obstrucciones ocasionadas entre otras cosas por lluvia, hojas o cualquier otro material.

La distancia entre el embudo invertido y la fachada sur del Laboratorio de aire es de 5 metros aproximadamente, a una altura de 2 m del suelo.

### 3.4 Programa de muestreo

Siguiendo las recomendaciones de la normativa vigente (3) así como de los recursos del laboratorio, se preestablecen las siguientes condiciones:

- Se selecciona un lapso de muestreo, el cual incluye la última semana del mes de julio, el mes de agosto y la primera semana del mes de septiembre, período en el cual hay bajo tránsito por las vacaciones.
- El período de muestreo se fija en 24 horas continuas; previo a esto se efectúan pruebas sucesivas que permitan verificar la resistencia de la bomba en diferentes períodos de tiempo; de manera de comprobar que soporte las 24 horas funcionando.
- Los métodos para la determinación de las concentraciones de los contaminantes, se seleccionan, considerando la disponibilidad y existencia en inventario del Laboratorio de Aire y descartando las posibilidades de funcionamiento externo.
- La normativa recomienda varios métodos para la determinación de cada contaminante, tomando en cuenta lo expuesto anteriormente se seleccionan:

<b>Contaminante</b>	<b>Método</b>
Dióxido de Azufre	Pararosanilina (6)
Partículas	Gravimetría (6)
Dióxido de Nitrógeno	Arsenito de Sodio (17)
Plomo	Espectroscopía de Absorción Atómica.(6)

- Espectronic 20

Colorimeter / spectrophotometer

Rango de longitud de onda : 540 - 950 milimicras.

Precisión de la longitud de onda: 2,5 milimicras.

Requerimiento: 115 voltios ; 50/60 ciclos ; 90 V.A(Modelo Regulado)

115 voltios ; 60 ciclos ; 35 V.A (Modelo Estándar)

Balanza Analítica

Mettler

Tipo H 15.

Capacidad 160 g.

Precisión : 0,0001 g

Bomba de succión

Gelman Instrument Company

LITTIE GIANT

Modelo 13152 presión / vacío bomba

1/12 Hp ; 1725 RPM ; 2,1 Amps

115 voltios ; 60 ciclos ; 1 fase

Membrana

Millipore AAW - 50 de 0,8  $\mu$ m de diámetro.

Contador de gas

2B - 50

American Meter C.O.

Albany N.Y.

Serial 08 - 32339

Leyenda

A. Embudo Invertido

B. Porta Filtro

C. Recipiente para colocar el TCM

D. Recipiente para colocar reactivo de absorción para  $\text{NO}_2$

E. Contador ( para medir volumen )

F. Bomba de succión.

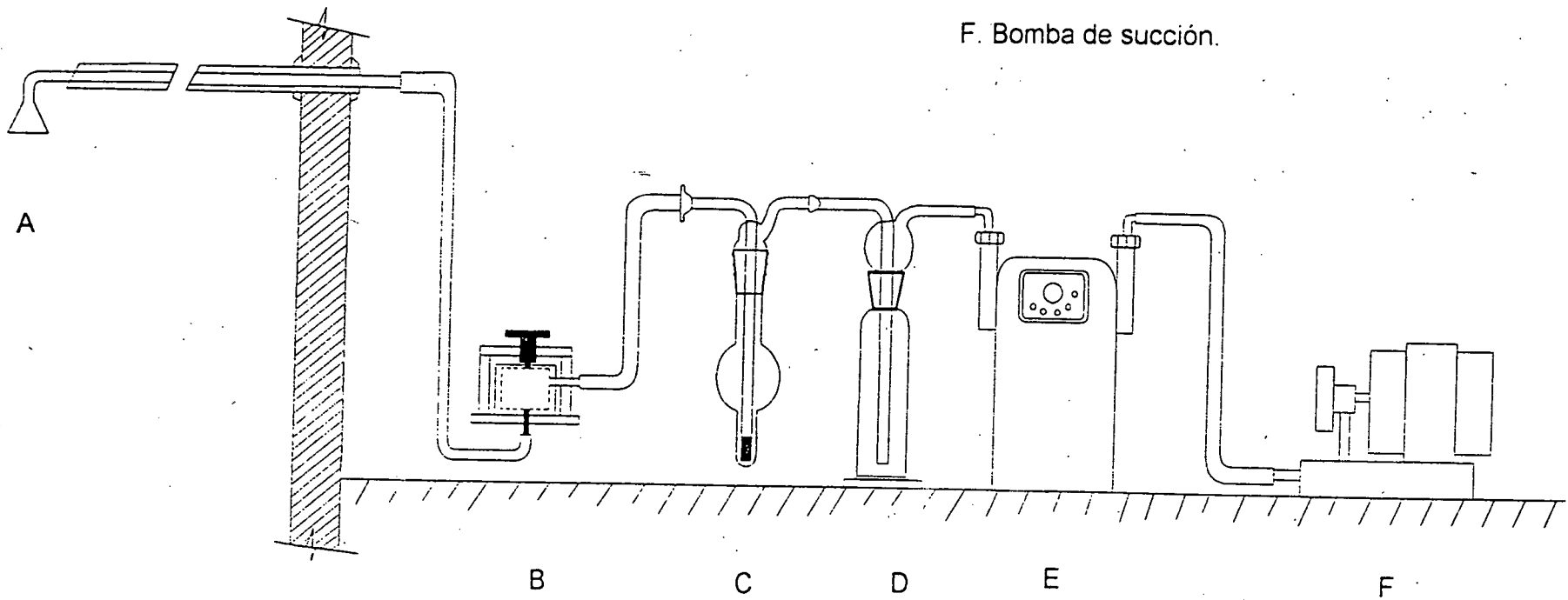
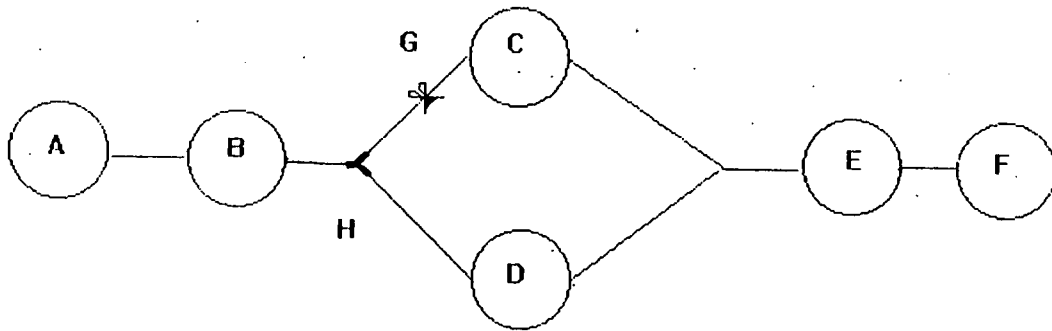


Figura 1. ESQUEMA DEL SISTEMA  
MONTADO EN SERIE.



#### LEYENDA

- A. Embudo invertido
- B. Porta Filtro .
- C. Recipiente para colocar TCM
- D. Recipiente para colocar reactivo de absorción de  $\text{NO}_2$
- E. Contador para medir volumen.
- F. Bomba de Succión.
- G. Pinza reductora de aire.
- H. Conexión tipo "YEE"

Figura 2. DIAGRAMA DE FLUJO DEL SISTEMA EN PARALELO.



# *Capitulo 4*

*RESULTADOS*

En este capítulo, se presentan los resultados de las concentraciones de los contaminantes analizados ; utilizando las ecuaciones descritas en la revisión bibliográfica para cada método y los datos del apéndice b.

El cálculo típico de estos resultados se encuentra detallado en el apéndice c, especificando los datos obtenidos para la fecha seleccionada, los cuales se utilizan en las ecuaciones de cada método.

La gráfica de la curva de calibración para cada contaminante, se encuentra incluida en este capítulo , la cual se grafica siguiendo dos tendencias; la primera trazando la recta de mejor ajuste y la segunda obligando a dicha recta que parta del origen coordinado.

La variación de la concentración durante el período de muestreo se presenta en histograma y gráfica, lo cual permite una mejor visualización de la misma.

A continuación se detalla un índice de las tablas y gráficas presentes en este capítulo, con la finalidad de facilitar al lector la localización de las mismas.

TABLA 5. Concentración de partículas

TABLA 6. Concentraciones de dióxido de nitrógeno

TABLA 7. Concentraciones de dióxido de azufre

TABLA 8. Concentraciones de plomo

GRAFICA 1a . Curva de calibración para el dióxido de nitrógeno ( recta de mejor ajuste )

GRAFICA 1b. Curva de calibración para el dióxido de nitrógeno ( recta que pasa por el origen )

GRAFICA 2a. Curva de calibración para plomo ( recta de mejor ajuste )

GRAFICA 2b. Curva de calibración para plomo ( recta que pasa por el origen )

GRAFICA 3a. Curva de calibración para el dióxido de azufre ( recta de mejor ajuste )

GRAFICA 3b. Curva de calibración para el dióxido de azufre ( recta que pasa por el origen )

GRAFICA 4a. Variación de la concentración de plomo ( histograma )

GRAFICA 4b. Variación de la concentración de plomo

GRAFICA 5a. Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno ( histograma )

GRAFICA 5b. Variación de la concentración de dióxido de nitrógeno

GRAFICA 6a. Variación de la concentración de dióxido de azufre ( histograma )

GRAFICA 6b. Variación de la concentración de dióxido de azufre

GRAFICA 7a. Variación de la concentración de partículas ( histograma )

GRAFICA 7b. Variación de la concentración de partículas

TABLA 5. CONCENTRACIONES DE PARTICULAS

Período de captación: 24 horas

FECHA	VOLUMEN DE AIRE ( m <sup>3</sup> )	CONCENTRACION ( µg/m <sup>3</sup> )
28 / 07 / 93	14,6	109,6
29 / 07 / 93	1,4	0,0
02 / 08 / 93	1,2	0,0
03 / 08 / 93	2,7	370,4
04 / 08 / 93	1,5	933,3
10 / 08 / 93	2,2	136,4
11 / 08 / 93	3,3	181,8
12 / 08 / 93	2,5	80,0
17 / 08 / 93	25,8	31,0
23 / 08 / 93	24,2	33,1
25 / 08 / 93	23,1	26,0
31 / 08 / 93	20,7	53,1
02 / 09 / 93	22,3	49,3
07 / 09 / 93	20,6	48,5
09 / 09 / 93	21,3	42,3

TABLA 6. CONCENTRACIONES DE DIOXIDO DE NITROGENO

Período de captación: 6 horas

FECHA	VOLUMEN CORREGIDO (m <sup>3</sup> )	CONCENTRACION (µg/m <sup>3</sup> )
27 / 07 / 93	1.25	292.1
02 / 08 / 93	1.07	548.0
03 / 08 / 93	2.41	234.7
04 / 08 / 93	1.34	246.3
10 / 08 / 93	1.96	212.9
11 / 08 / 93	2.94	144.3
12 / 08 / 93	2.23	208.4
17 / 08 / 93	1.69	178.0
19 / 08 / 93	1.96	309.4
24 / 08 / 93	0.71	525.9
26 / 08 / 93	0.36	372.6
30 / 08 / 93	0.36	372.6
01 / 09 / 93	0.45	250.6
06 / 09 / 93	0.71	156.9
08 / 09 / 93	0.27	123.1

**TABLA 7. CONCENTRACIONES DE DIOXIDO DE AZUFRE**

Período de captación: 1 hora

FECHA	VOLUMEN CORREGIDO ( m <sup>3</sup> )	CONCENTRACION ( µg/m <sup>3</sup> )
02 / 08 / 93	1,07	2,8
03 / 08 / 93	2,41	1,9
04 / 08 / 93	1,34	0,0
10 / 08 / 93	1,96	0,0
11 / 08 / 93	2,93	0,2
12 / 08 / 93	2,23	0,7
17 / 08 / 93	1,69	0,5
19 / 08 / 93	1,96	0,5
24 / 08 / 93	0,27	2,0
26 / 08 / 93 (*)	0,09	10,0
26 / 08 / 93 (**)	0,09	10,6
30 / 08 / 93 (*)	0,09	6,2
30 / 08 / 93 (**)	0,09	7,5
01 / 09 / 93 (*)	0,18	5,3
01 / 09 / 93 (**)	0,18	4,3
06 / 09 / 93 (*)	0,18	3,7
06 / 09 / 93 (**)	0,09	8,7
08 / 09 / 93 (*)	0,09	7,5
08 / 09 / 93 (**)	0,18	4,3

(\*) primer período de muestreo

(\*\*) segundo período de muestreo

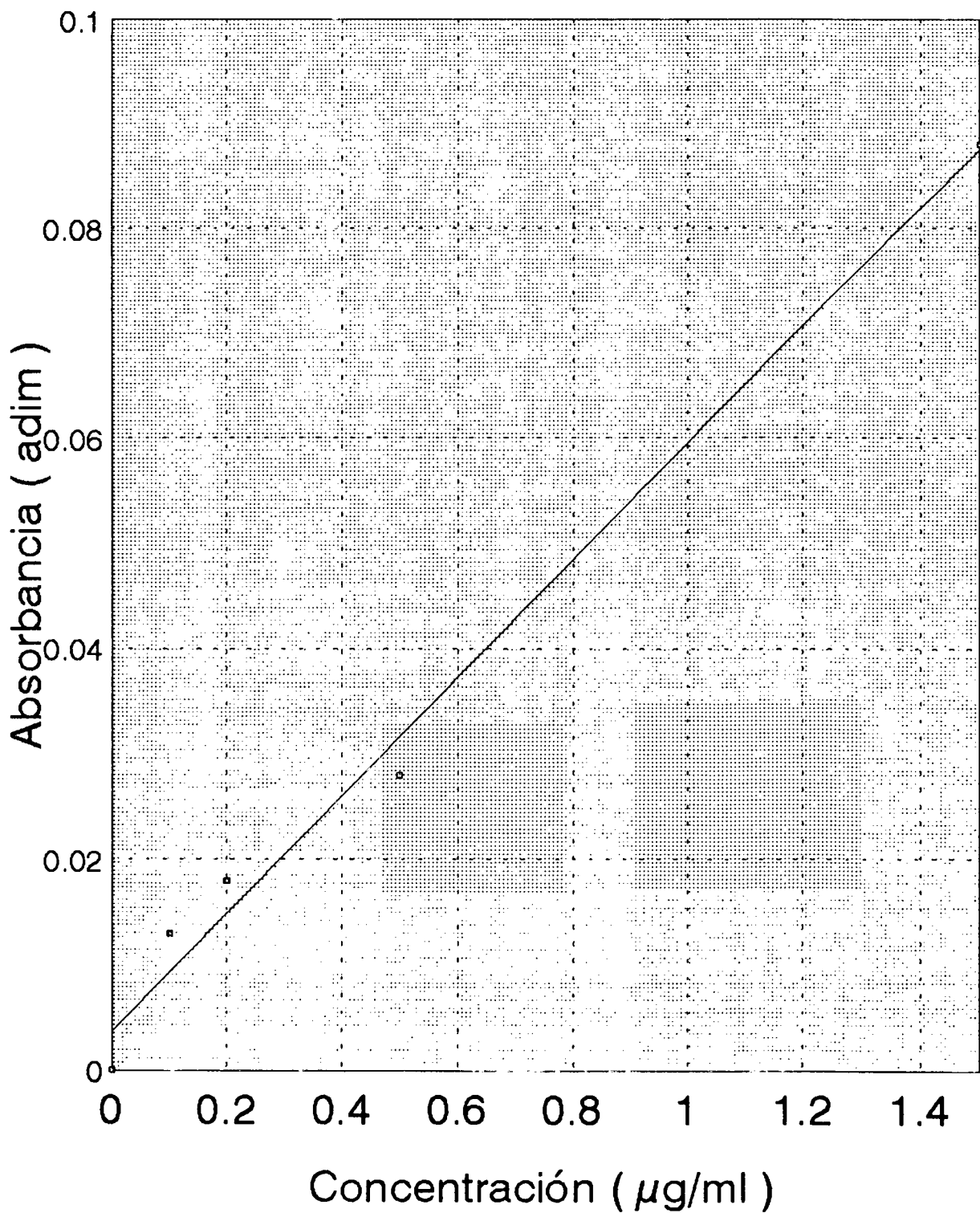
TABLA 8. CONCENTRACIONES DE PLOMO

Período de captación: 24 horas

FECHA	VOLUMEN CORREGIDO (m <sup>3</sup> )	CONCENTRACION (µg/m <sup>3</sup> )
28 / 07 / 93	12,87	0,8
29 / 07 / 93	1,23	3,6
02 / 08 / 93	1,06	10,5
03 / 08 / 93	2,38	3,3
04 / 08 / 93	1,32	3,6
10 / 08 / 93	1,94	4,1
11 / 08 / 93	2,91	3,8
12 / 08 / 93	2,20	2,2
18 / 08 / 93	23,10	0,2
23 / 08 / 93	21,34	0,8
25 / 08 / 93	20,37	0,8
31 / 08 / 93	18,25	0,9
02 / 09 / 93	19,66	1,2
07 / 09 / 93	18,16	0,7
09 / 09 / 93	18,78	0,9

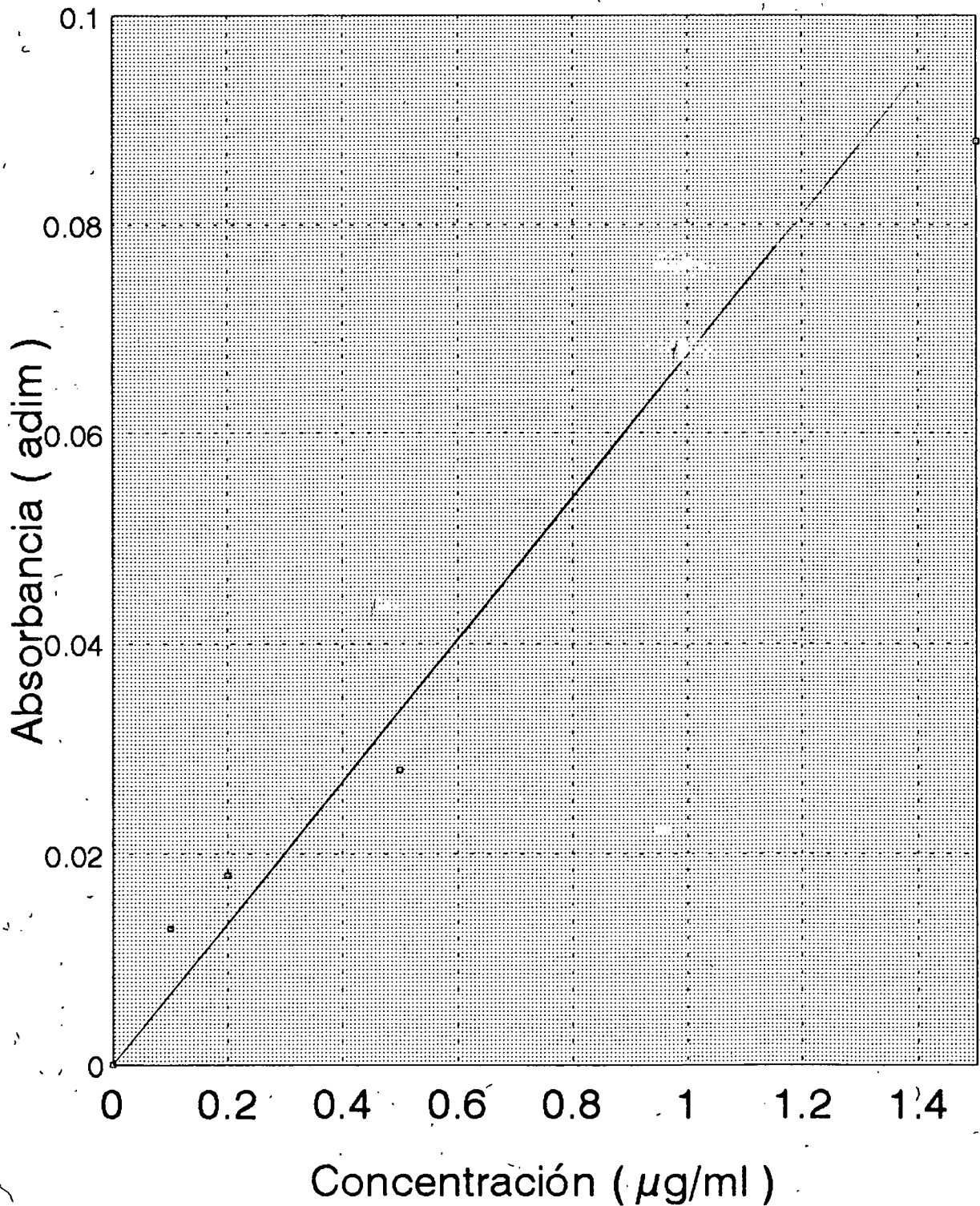
# GRAFICA 1a CURVA DE CALIBRACION PARA DIOXIDO DE NITROGENO

---

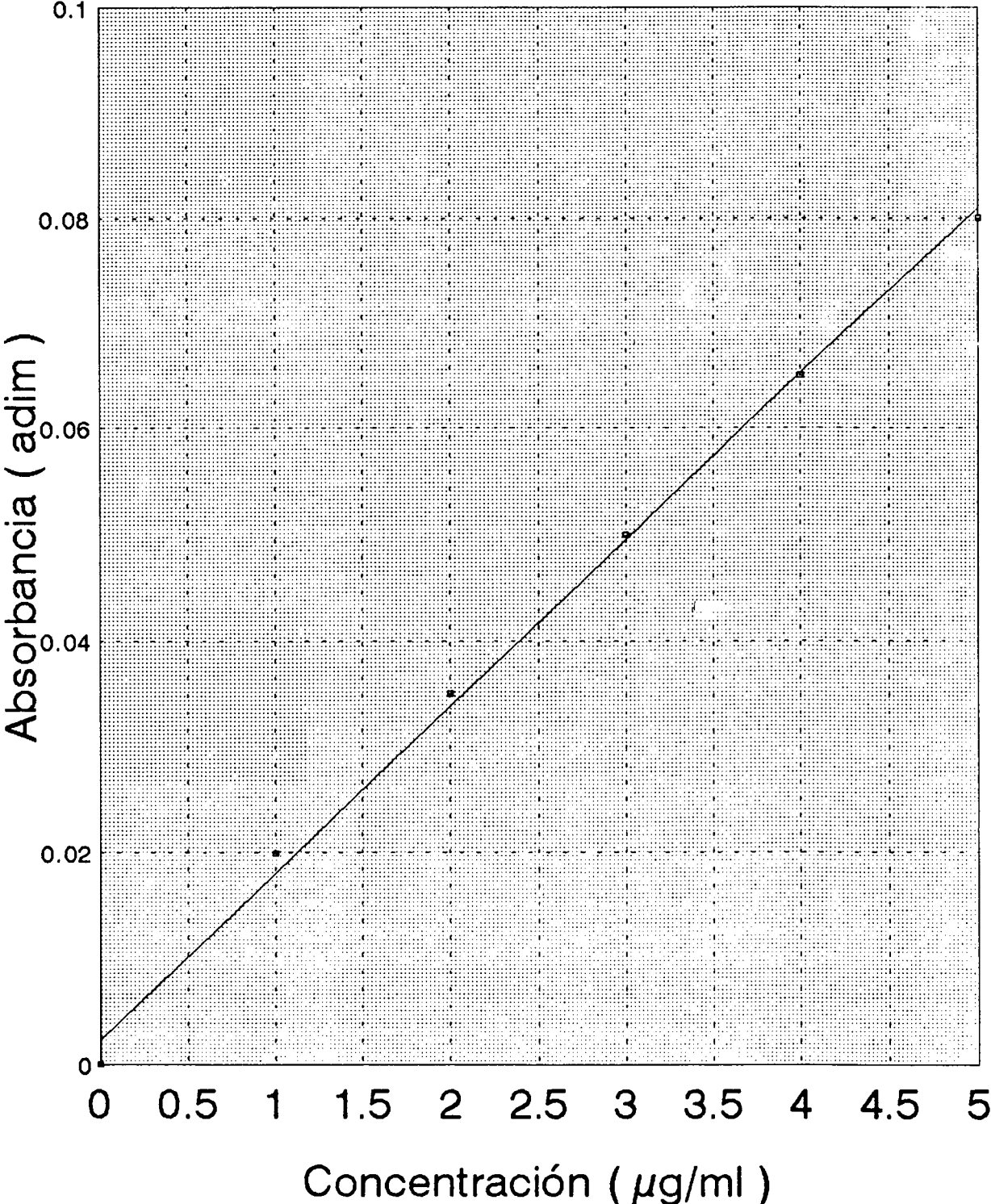


# GRAFICA 1.b CURVA DE CALIBRACION PARA DIOXIDO DE NITROGENO

---

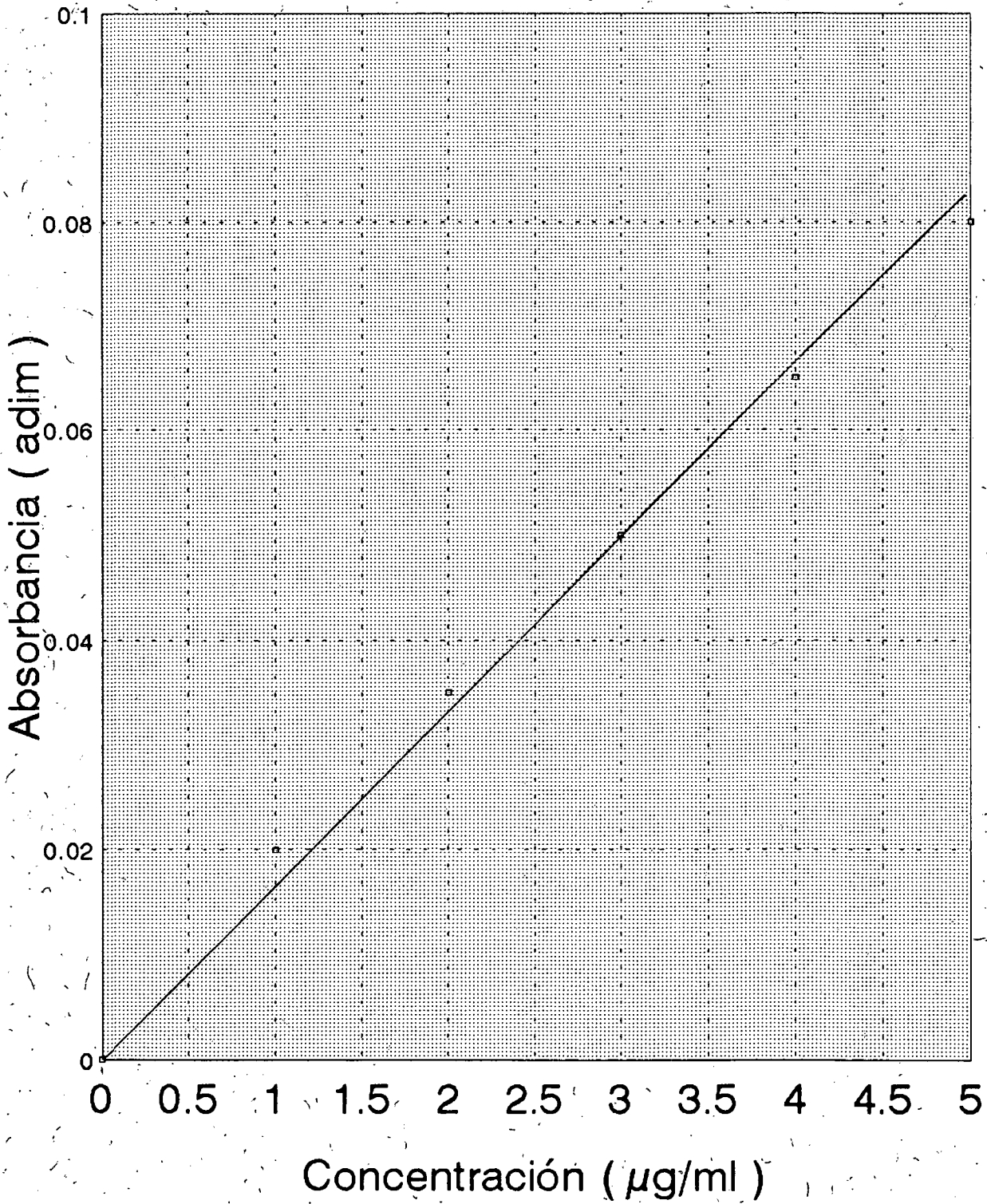


# GRAFICA 2.a CURVA DE CALIBRACION PARA PLOMO

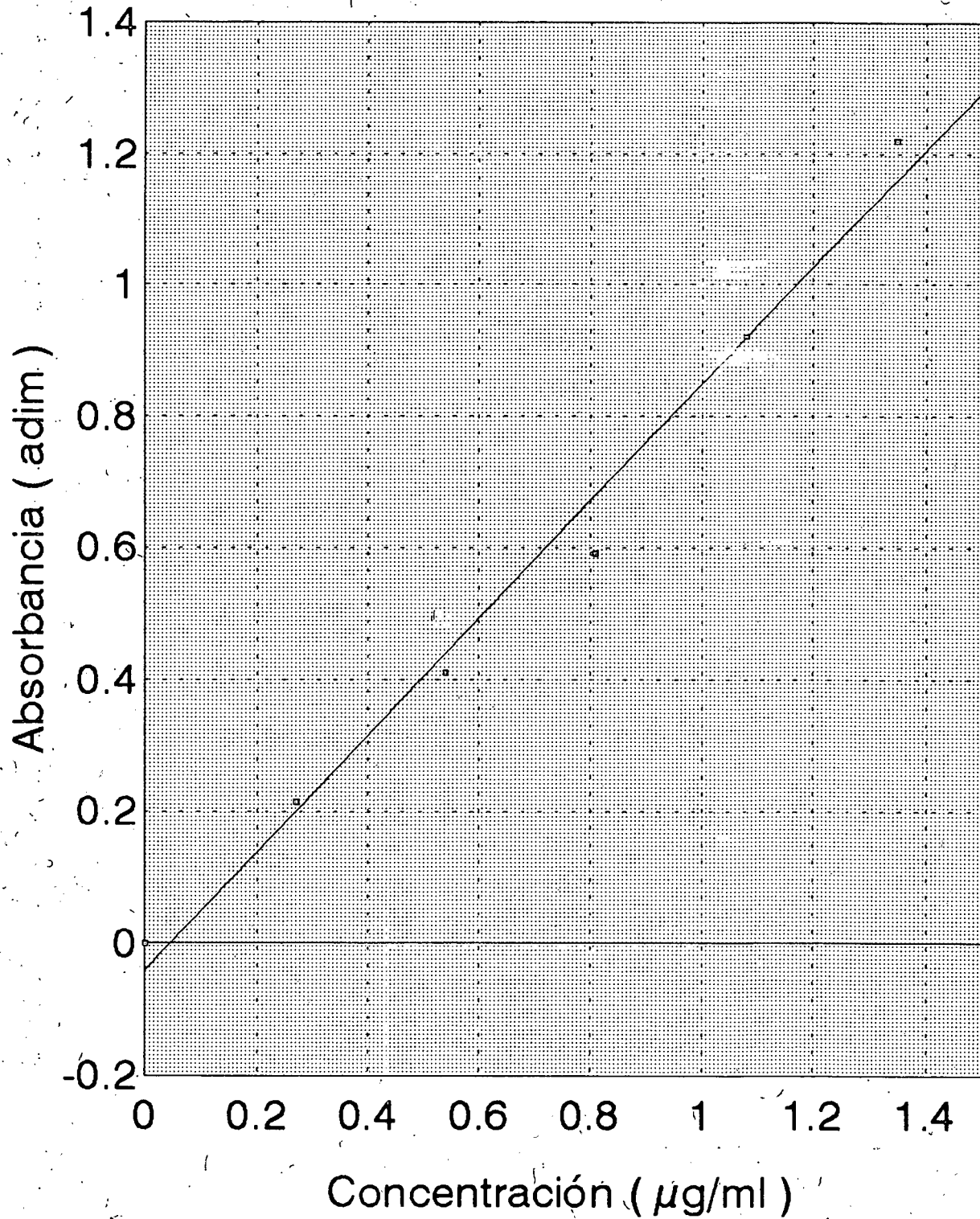


# GRAFICA 2.b CURVA DE CALIBRACION PARA PLOMO

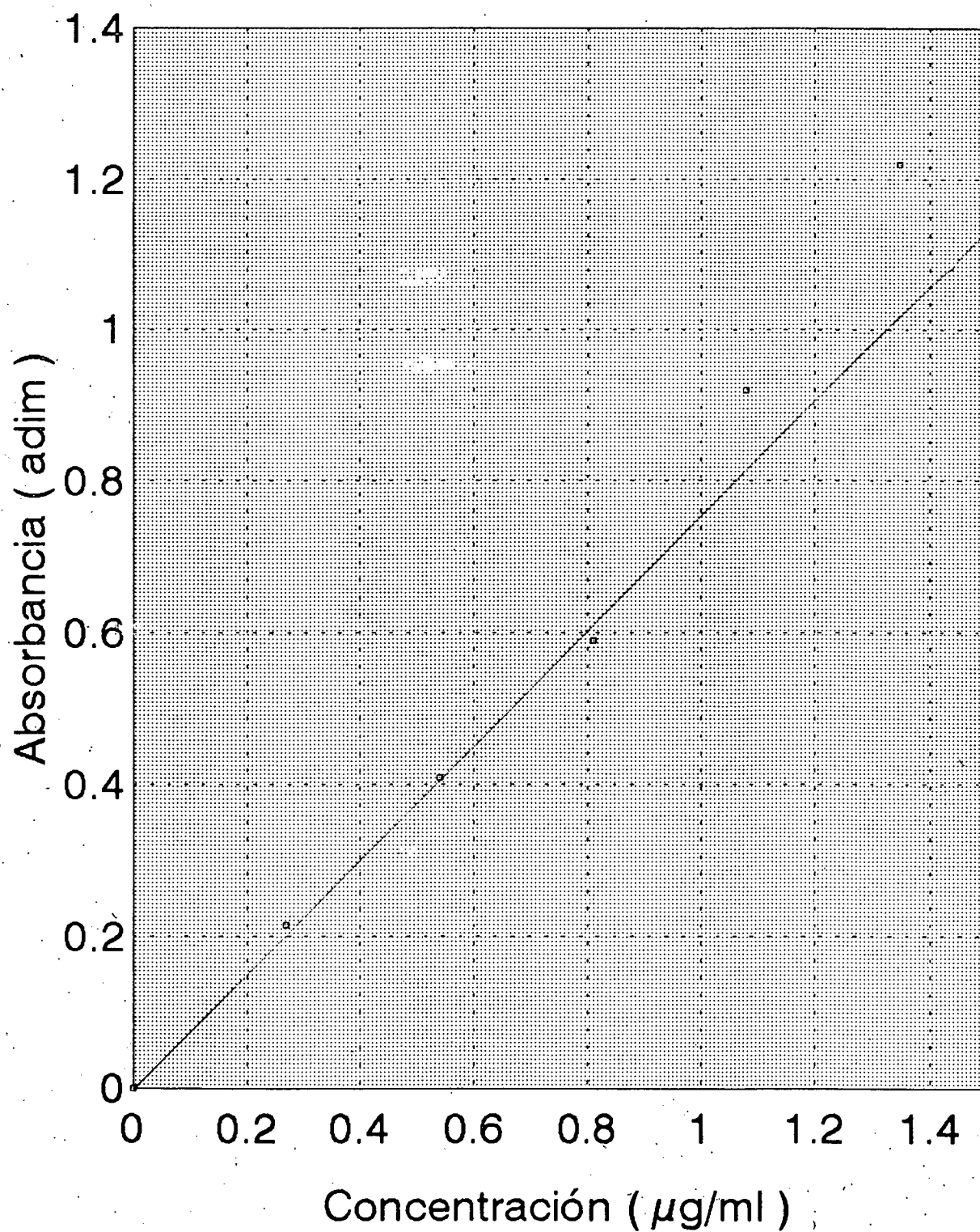
---



# GRAFICA 3.a CURVA DE CALIBRACION PARA DIOXIDO DE AZUFRE

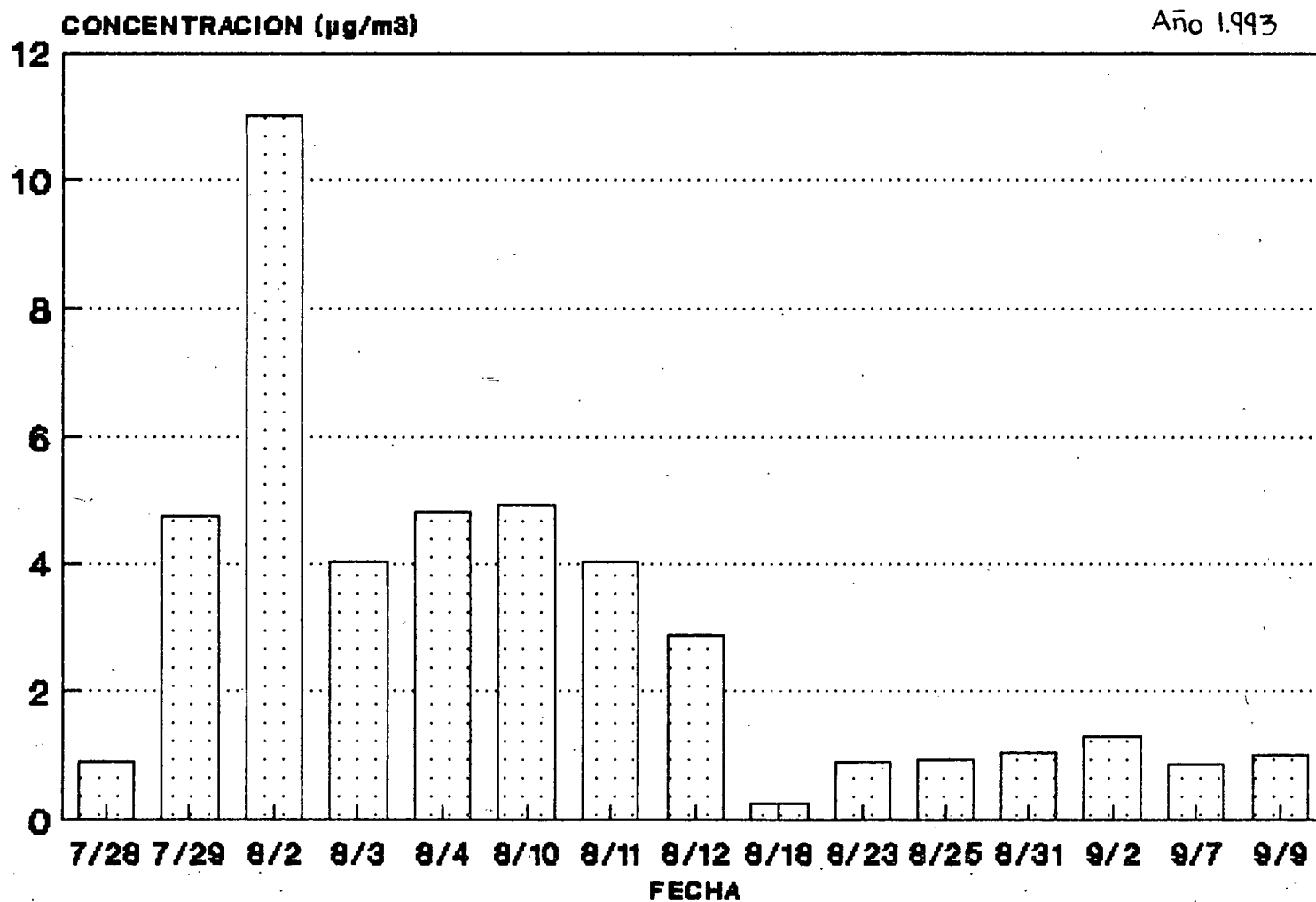


# GRAFICA 3.b CURVA DE CALIBRACION PARA DIOXIDO DE AZUFRE



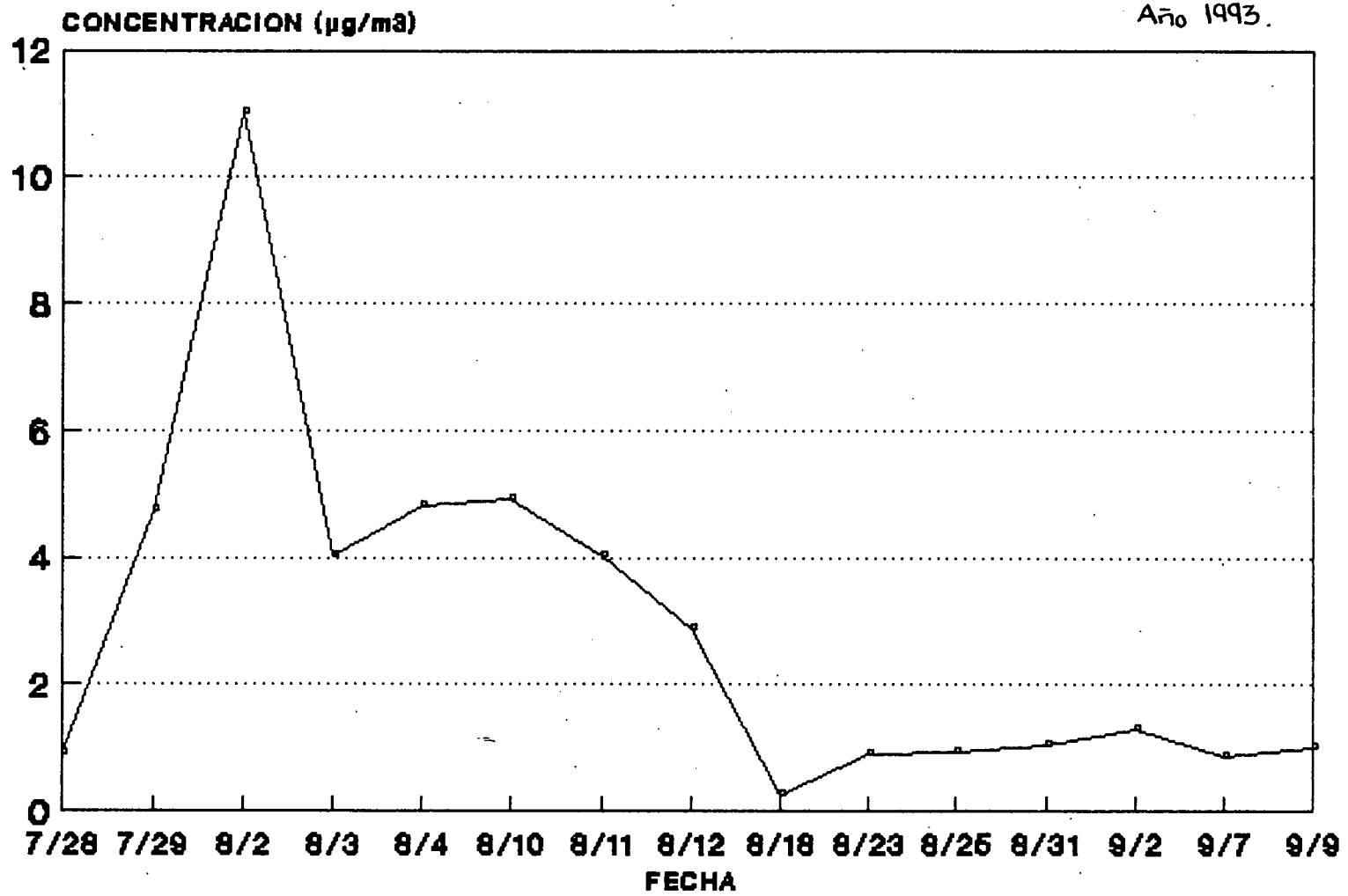
# GRAFICO N° 4.a

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE PLOMO



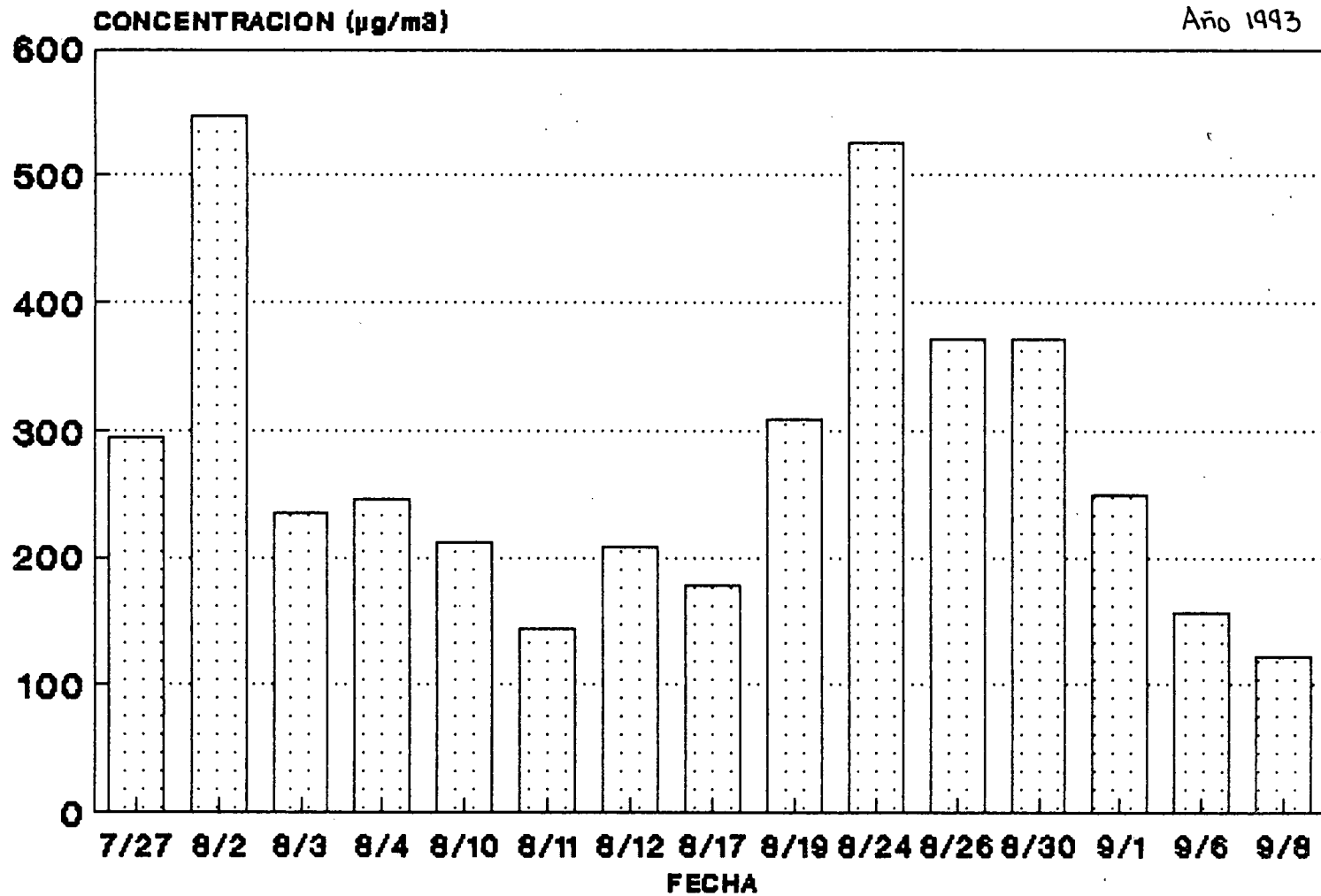
# GRAFICO N° 4.b

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE PLOMO



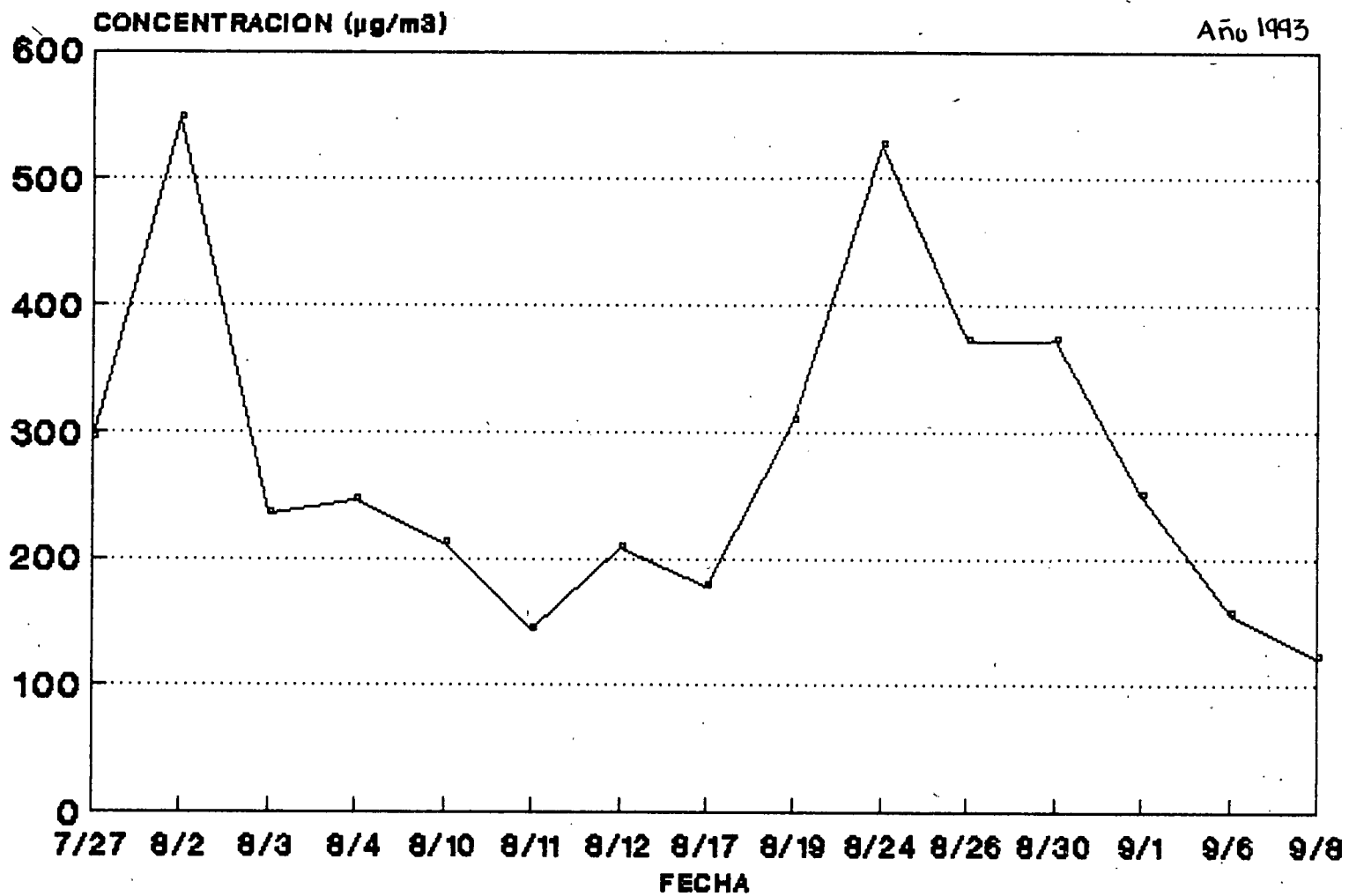
# GRAFICO N° 5.a

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NO2



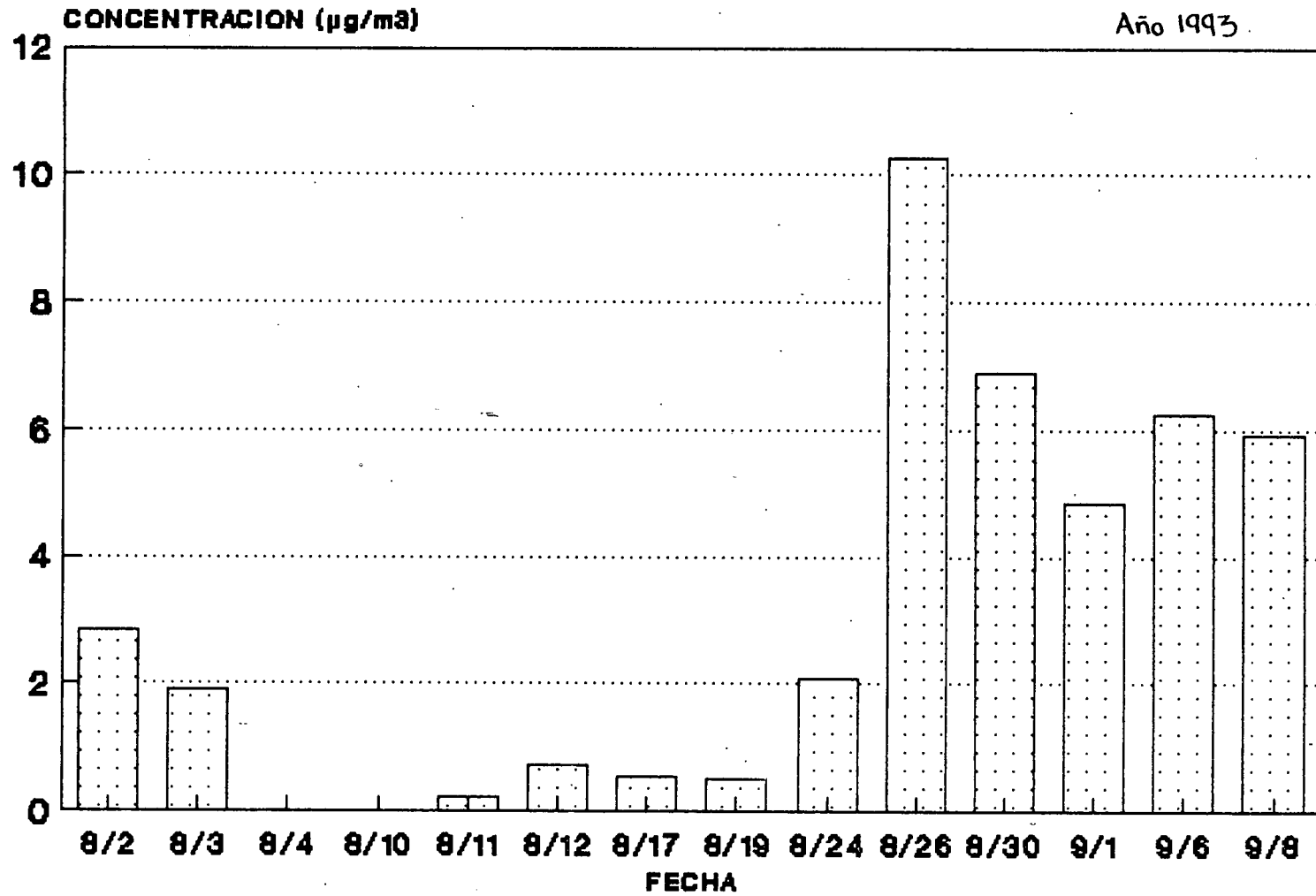
# GRAFICO N° 5.b

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE NO2



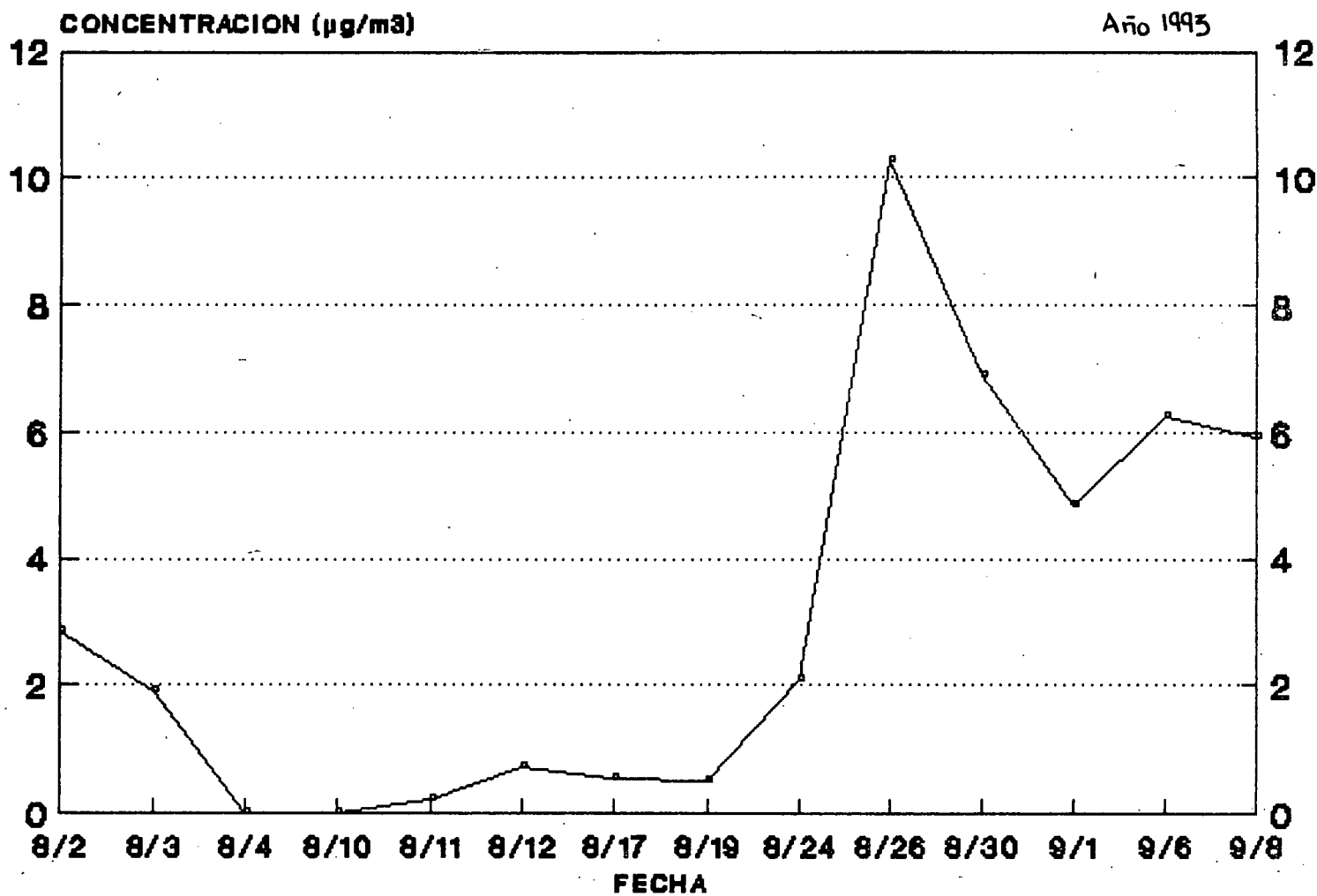
# GRAFICO N° 6.a

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE SO2



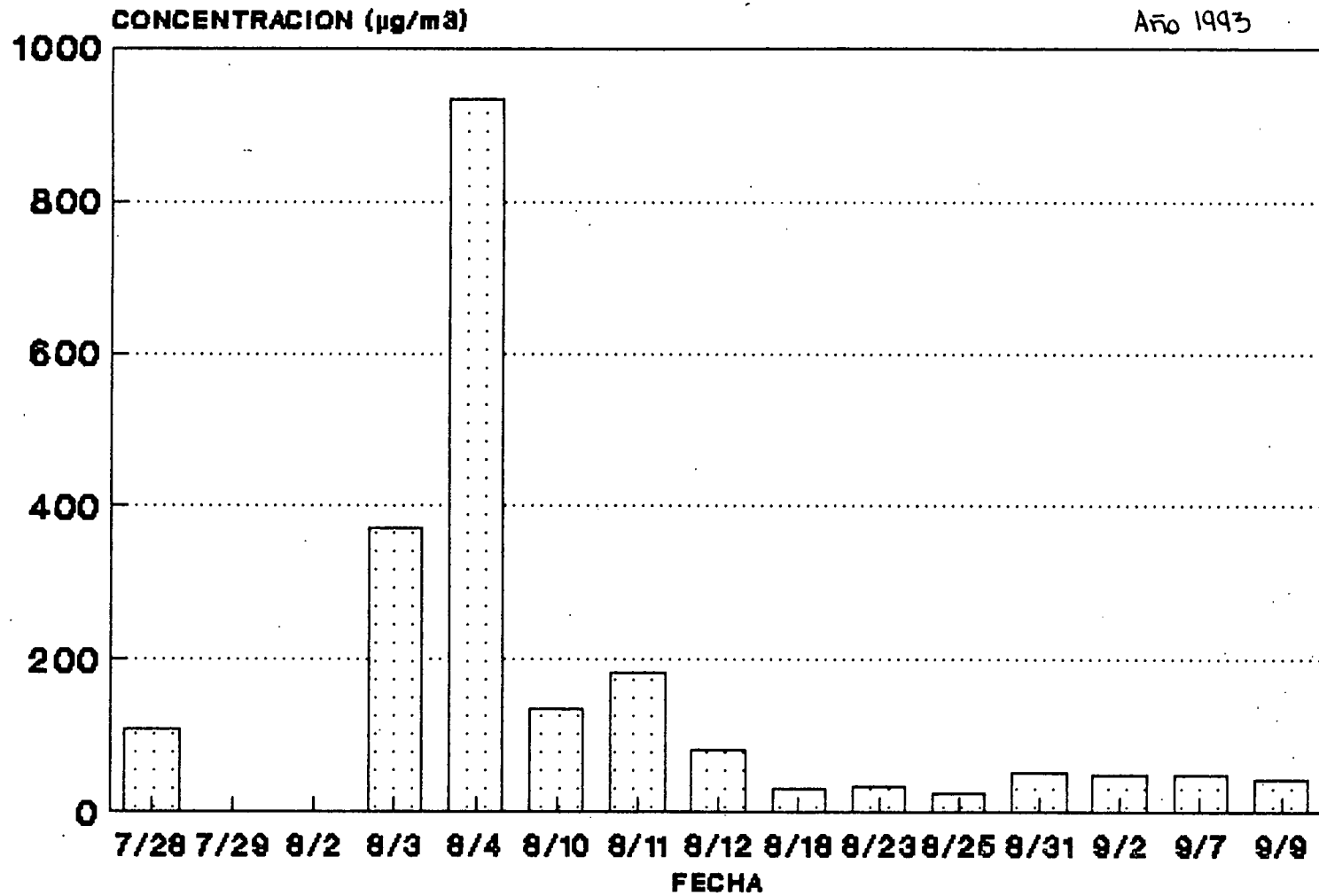
# GRAFICO N° 6.b

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE SO2



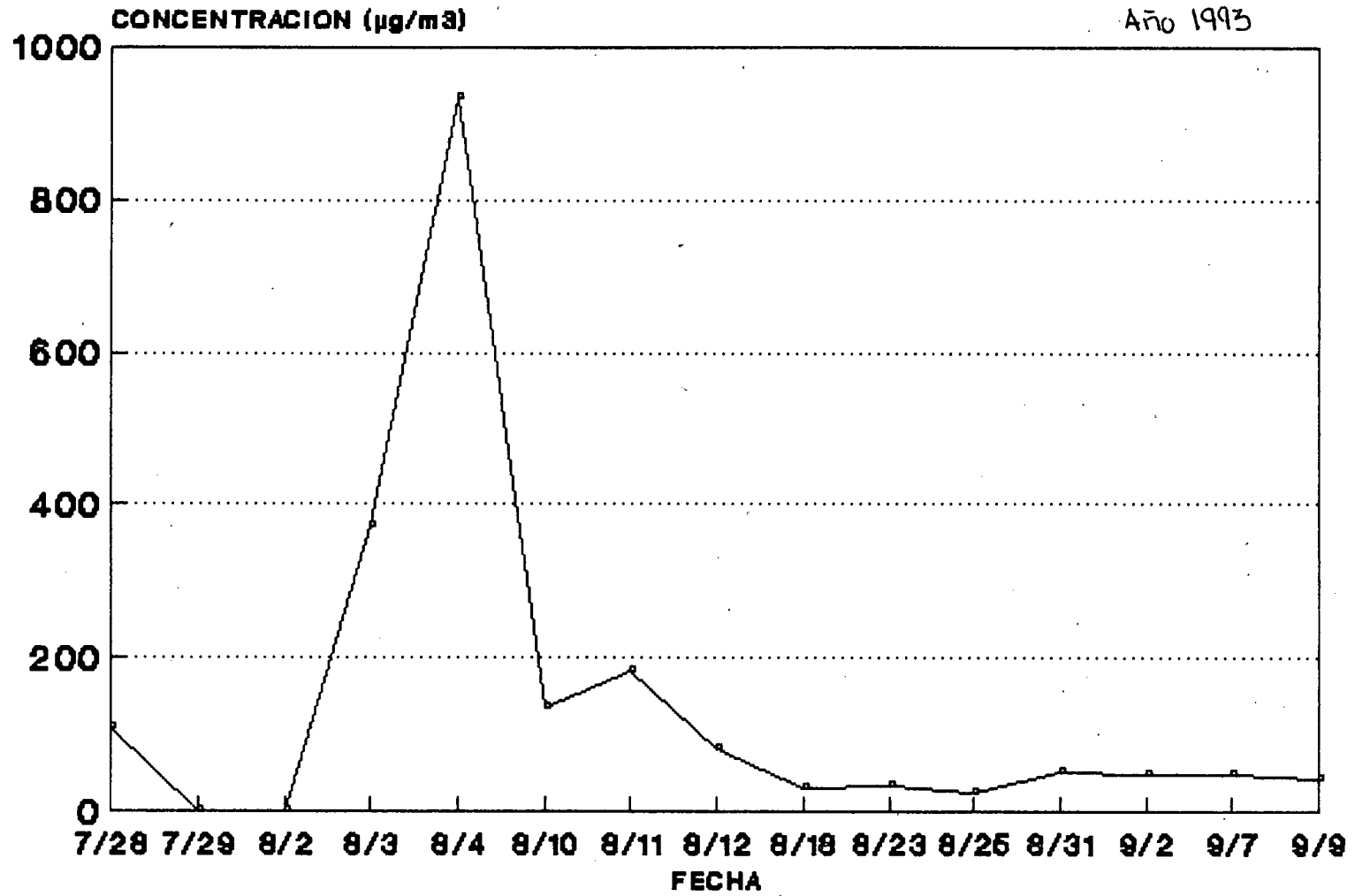
# GRAFICO N° 7.a

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE PTS



# GRAFICO N° 7.b

## VARIACION DE LA CONCENTRACION DE PTS



# *Capitulo 5*

*ANALISIS*

*DE*

*RESULTADOS*

## ANALISIS DE RESULTADOS

La normativa vigente ( 3 ) recomienda el método analítico a utilizar y el período de medición. Para la determinación de cada contaminante, el método utilizado ( 6 ), recomienda el caudal.

Atendiendo estas recomendaciones y considerando las limitaciones en cuanto a equipos y reactivos del Laboratorio de Aire, se hace necesario ensamblar un solo sistema que permita captar todos los contaminantes a evaluar, este sistema es una modificación del utilizado por la OPS ( red PANAIRE ).

En dicho sistema ( figura 1 ), los recipientes utilizados para captar el dióxido de azufre (  $SO_2$  ) y el dióxido de nitrógeno (  $NO_2$  ), se colocan en serie. Caudales de aire suficientes para captar partículas en períodos prolongados , ocasionan pérdidas significativas en el volumen de ambos reactivos de absorción; esto conduce a una disminución en el caudal de aire, sin modificar el período de muestreo de 24 horas; como consecuencia, no hay captación de partículas.

Otra opción que permita mantener el mismo sistema, consiste en aumentar el caudal y disminuir el período de muestreo , pero , debido a la limitación del caudal requerido por los reactivos de absorción , la cantidad de partículas captadas sigue siendo insuficiente.

Los inconvenientes expuestos anteriormente, conducen a un cambio en el sistema. Se utiliza una conexión " YEE " ( figura 2 ), que permita colocar en paralelo los recipientes que contienen los reactivos. Aumentando el caudal y disminuyendo los períodos de muestreo; no mejora la magnitud en la captación de partículas.

Se realiza un nuevo intento, manteniendo este mismo sistema, pero separando la captación de partículas y plomo del resto de los contaminantes.

Este diseño permite captar partículas en períodos de 24 h y  $SO_2$  y  $NO_2$  en períodos de una hora y seis horas respectivamente.

Para la determinación del dióxido de azufre y del dióxido de nitrógeno, se colocan filtros en el portafiltros con la finalidad de impedir que se obstruya el difusor, proteger el sistema y evitar interferencias por la presencia de agentes extraños y se emplean pinzas reductoras que permitan regular el paso de aire y separar el caudal de muestreo, obteniendo resultados comparables con las normas vigentes y con resultados obtenidos en otros países y en Venezuela.

La norma establece lapsos de muestreo, que pueden variar entre treinta ( 30 ) días y un ( 01 ) año.

A continuación se transcriben los límites máximos y los métodos para los contaminantes seleccionados correspondientes al Capítulo II , artículos 3 y 6 respectivamente de la Gaceta Oficial ( 3 ).

ARTICULO 3.- Los límites máximos de contaminantes en el aire, aceptables para proteger la salud y el ambiente son los siguientes:

Contaminante	Límite ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Porcentaje excedencia en lapso de muestreo	Período de medi- ción (horas)
1. Dióxido de Azufre	80	50%	24
	200	5%	24
	250	2%	24
	365	0,5%	24
2. Partículas Totales Suspendidas	75	50%	24
	150	5%	24
	200	2%	24
	260	0,5%	24
3. Dióxido de Nitrógeno	100	50%	24
	300	5%	24

4.- Plomo en	1,5	50%	24
Partículas	2	5%	24
Suspendidas			

ARTICULO 6.- La determinación de la concentración de contaminantes en el aire, se regirá por los métodos de muestreo, período de medición y métodos analíticos que se señalan a continuación:

Contaminante	Método de muestreo	Período de medición	Método analítico
Dióxido de Azufre	Absorción (manual)	1 hora ó 24 horas continuas	Colorimétrico (Método de la para-rosanilina)
	Absorción (manual)	1 hora ó 24 horas continuas	Conductimetría (método manual)
	Absorción (manual)	1 hora ó 24 horas continuas	Conductimetría (método automático)
	Instrumental (automático)	1 hora ó 24 horas continuas	Cromatografía Iónica
Partículas Totales Suspendidas	Gran Volumen	24 horas continuas	Gravimetría
Dióxido de Nitrógeno	Absorción (manual)	24 horas continuas	Colorimetría (Método del Arsenito Sodio )

	Instrumental (automático)	24 horas contínuas	Quimilumi - niscenia (método automático)
Plomo	Alto Volumen	24 horas contínuas	Espectroscopía de Absorción Atómica.

Los métodos y períodos que se establecen en este trabajo se presentan en el cuadro 4 y cumplen con lo descrito en el Capítulo II de la normativa vigente

**Cuadro 4. Método y período de muestreo establecido.**

Contaminante	Método de muestreo	Período de medición	Método analítico
Dióxido de Azufre	Absorción (manual)	2 períodos diarios de 1 hora	Colorimétrico Método de la Para-rosanilina) (6)
Partículas	Gran Volumen	24 horas contínuas	Gravimetría (6)
Dióxido de Nitrógeno	Absorción (manual)	6 horas contínuas	Colorimetría (Método del Arsenito Sodio ) (17)
Plomo	Alto Volumen	24 horas contínuas	Espectroscopía de Absorción Atómica.(6)

Las muestras de dióxido de azufre se preservan refrigeradas durante el lapso de muestreo, debido a esto, la primera muestra presenta un mayor tiempo de preservación en comparación con el resto. Es bueno hacer notar que observando la gráfica de variación de la concentración de dióxido de azufre ( gráfica 6 ) se puede

ver que, las muestras con mayor tiempo de refrigeración, reflejan valores de concentración menores que los obtenidos en las muestras con menor tiempo de refrigeración, este hecho conduce a pensar en la posibilidad de que se pierda el  $\text{SO}_2$  luego de cierto período de refrigeración.

El dióxido de nitrógeno se preserva refrigerado, de tal manera de efectuar los análisis una vez por semana.

Las partículas se preservan tapadas adecuadamente durante el lapso de muestreo, en cápsulas debidamente rotuladas, con el fin de efectuar el análisis posterior del contenido de plomo.

Los resultados obtenidos durante las dos primeras semanas de muestreo, son comparables entre sí, pero no con los obtenidos en las siguientes semanas; ya que durante este lapso inicial se modifica el sistema, hasta lograr que se ajuste a las condiciones requeridas para la determinación de los contaminantes en estudio.

Estas dos primeras semanas se consideran de ajuste.

Se espera que las concentraciones de dióxido de azufre, sean inferiores a las de la norma vigente ( 3 ), a pesar de que existe maquinaria pesada debido a las obras de construcción del Metro de Caracas.

Se esperan concentraciones de plomo inferiores en comparación con la normativa vigente, ya que durante el lapso de muestreo ( agosto - septiembre), debido al período vacacional, el número de vehículos se reduce considerablemente ( al menos en la mayor parte del área de influencia del sitio de captación ) y esta es una de sus fuentes más representativas.

En cada método se recomiendan las condiciones apropiadas para mantener los reactivos estables. Sin embargo, si estos presentan alguna modificación en sus características iniciales deben ser desechados.

Los resultados obtenidos muestran que la concentración de dióxido de azufre en el lugar seleccionado es menor que la establecida por la norma; donde el máximo valor es de  $10,63 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y el valor mínimo es de  $2,08 \mu\text{g} / \text{m}^3$ .

Esto sugiere que la concentración de dióxido de azufre se puede considerar contaminante, pero no en niveles alarmantes. No es este el caso en algunas ciudades de América Latina (cuadro 6). En cuanto a las estaciones en funcionamiento del M.A.R.N.R. no se realizan análisis para las concentraciones de este contaminante; sin embargo, actualmente se están efectuando ensayos aunque no se ha publicado ningún boletín oficial.

Es probable, que debido a que, el contador disponible en el Laboratorio de Aire para medir el volumen de aire tiene una apreciación de  $0,1 \text{ m}^3$ , el volumen medido tenga una variación de hasta un 100% en el caso más desfavorable; esto se explica debido a que el volumen promedio de aire está fuera del rango de medición del aparato (alrededor de  $0,1 \text{ m}^3$ ), lo cual influye en la concentración del dióxido de azufre. Lo cual debe ser tomado en cuenta al comparar los resultados con la legislación.

En cuanto a la determinación del dióxido de nitrógeno la concentración máxima obtenida es de  $548,08 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y la mínima de  $123,11 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . Comparada con valores obtenidos en otros países (cuadro 7) y en Venezuela (tabla 2), estos resultados son altos. Esto sugiere que la concentración de este contaminante en el sitio de captación puede producir daños a la salud. Este método al igual que el del dióxido de azufre, requieren de un caudal de aire específico, y cualquier variación en este, influye en la absorción del reactivo.

En la determinación del plomo, la concentración máxima obtenida es de  $1,22 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y la mínima es de  $0,21 \mu\text{g} / \text{m}^3$ ; comparándola con la normativa vigente, y valores reportados por las estaciones del M.A.R.N.R. (tabla 4), esta concentración no debería ser alarmante. En las concentraciones obtenidas en el

transcurso de la semana de ajuste, los valores son mayores que los recomendados por la normativa (3); sin embargo se observa que las modificaciones efectuadas para ajustar el sistema pudieran influir en estos resultados; además es oportuno observar que el valor pico para el plomo ( gráfica 4 ) se presenta en un día que no hubo captación de partículas ( gráfica 7 ), lo cual quiere decir que pudo cometerse un error en la determinación de la concentración de plomo, ya que es imposible obtener concentraciones de plomo sin captación de partículas, dado que este metal es una partícula; el error puede estar en una deficiente pesada de los filtros o quizás en una lectura inadecuada de la absorbancia producto de alguna obstrucción en la entrada de la cámara nebulizadora, debida a la presencia de cenizas causadas por una quema excesiva de la membrana al hacer la digestión.

Es conveniente añadir un el volumen mínimo de ácido nítrico suficiente para quemar las membranas, ya que volúmenes mayores requieren un tiempo de calentamiento mayor y esto origina cenizas en la solución final.

De los resultados de concentraciones de partículas obtenidos, durante el lapso de muestreo, se observa que el valor máximo es de  $53,1 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y el mínimo es de  $26,0 \mu\text{g} / \text{m}^3$ . Estas concentraciones estan dentro del rango permisible para proteger la salud y el ambiente ( cuadro 5 ), y comparadas con resultados reportados por las estaciones en funcionamiento del M.A.R.N.R. los valores son menores que los de las estaciones de moderada concentración de este contaminante.

Para la determinación de la curva de calibración de cada contaminante se realizan gráficas de absorbancia en función de la concentración; y entrando en dicha curva con la absorvancia medida se lee la concentración del contaminante en  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . En el trazado de la línea de mejor ajuste se siguen dos tendencias; la primera obligando a la recta, que parta del origen coordinado y la otra, trazando la recta de mejor ajuste ( \* ). De estas dos tendencias, se utiliza para los cálculos la de la recta

de mejor ajuste, ya que está presenta una mejor adhesión a la ley de Beer, la cual indica que las curvas de calibración deben ser una línea recta.

tabla 9 . Contaminación atmosférica por partículas en suspensión en algunas ciudades de América Latina

Lugar de muestreo	Partículas suspendidas totales ( en $\mu\text{g} / \text{m}^3$ )	
	Prómedio anual <sup>a</sup>	Máximo en 24 h <sup>b</sup>
<b>Brazil</b>		
Cubatão (1988)		
Vila Nova	58	146
Vila Parisi	208	818
Río de Janeiro (1987)		
São João de Meriti	123	488
Santa Teresa	45	106
Copacabana	66	108
Bonsucesso	151	268
São Paulo (1988)		
Cambuci	66	326
Santo Andre - Centeno	186	536
Santo Amaro	140	1068
S. Bernardo de Campo	158	1160
<b>Chile</b>		
Santiago ( 1988 )		
Ministerio de Salud	242	665
Providencia	195	1142
Pudahuel	308	975
<b>Colombia</b>		
Bogotá ( 1986 )		
Sena Artes	180	620
Andes	60	250
<b>Costa Rica</b>		
San José (1986)		
Policía Metropolitana	91	333
Karen Olsen	49	127
Ministerio de Salud	80	191
<b>México</b>		
México ( 1987 )		
Xalostoc	490	1209
Museo Antropológico	250	1494
Nezahualcoyoti	250	990
Compañía Federa de Electricidad	150	355
Pedregal	143	550
<b>Venezuela</b>		
Caracas ( 1986 )		
El Silencio	98	247
La California	43	71
Maracaibo ( 1986 )	100	244
Maracay ( 1986 )	85	227
Valencia ( 1986 )	80	168

Fuente: ( 14 )

<sup>a</sup> Concentración máxima permisible según la OMS : 60 - 90  $\mu\text{g} / \text{m}^3$

<sup>b</sup> Concentración máxima permisible según la OMS: 100 - 150  $\mu\text{g} \text{m}^3$

**tabla 10 . Contaminación atmosférica por dióxido de azufre en algunas ciudades de América Latina**

Lugar de muestreo	SO <sub>2</sub> en µg / m <sup>3</sup>	
	Promedio anual <sup>a</sup>	Máximo en 24 h <sup>b</sup>
<b>Brazil</b>		
Cubatão (1988 )		
Vila Nova	11	79
Vila Parisi	14	90
Río de Janeiro (1987 )		
Bonsucesso	164	....
Copacabana	91	....
Maracanã	105	.....
São Paulo (1988 )		
Cambuci	47	204
Santo Andre - Centeno	29	84
Santo Amaro	13	82
S. Bernardo de Campo		
<b>Chile</b>		
Santiago ( 1988 )		
Ministerio de Salud	38	143
Providencia	9	29
Pudahuel	16	68
<b>México</b>		
México ( 1987 )		
Xalostoc	129	369
Museo Antropológico	77	225
Nezahualcoyoti	62	326
Compañía Federal de Electricidad	69	122
Pedregal	126	252

**Fuente: ( 14 )**

**a** Concentración máxima permisible según la OMS : 40 - 60 µg / m<sup>3</sup>

**b** Concentración máxima permisible según la OMS : 100 - 150 µg / m<sup>3</sup>

**Tabla 11 . Contaminación atmosférica por dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en algunas ciudades de América Latina**

Lugar de muestreo	NO <sub>2</sub> en µg / m <sup>3</sup>	
	Promedio anual <sup>a</sup>	Máximo en 24 h <sup>b</sup>
<b>Brazil</b>		
São Paulo (1988 )		
Mooca	49	
Congonhas	105	
Cerqueira Cesar	62	
<b>Chile</b>		
Santiago ( 1988 )		
Compañía de Bomberos	88	284
La Granja	26	85
<b>México</b>		
México ( 1987 )		
Merced	226	620
Cerro Estrella	156	526
Pedregal	151	564
<b>Venezuela</b>		
Caracas ( 1986 )		
El Silencio	56	125
La Trinidad	22	

**Fuente: ( 14 )**

**a** Concentración máxima permisible según la OMS : 100 µg / m<sup>3</sup>

**b** Concentración máxima permisible según la OMS: 150 µg / m<sup>3</sup>

Sitio de medición : Estación del Laboratorio de Aire

Concentración de SO<sub>2</sub> en µg/m<sup>3</sup>

Muestra N°	Día	Fecha	Método H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Método Wet - Gaeke	
				Muestra Integr	Muestra instan
1	Dom	21-3-76	15,57	NO DETECTABLE	NO DETECTABLE
2	Lun	22-3-76	8,30	"	"
3	Mar	23-3-76	8,30	"	"
4	Mier	24-3-76	9,19	"	"
5	Juev	25-3-76	9,87	"	"
6	Vier	26-6-76	11,82	"	"

Fuente: ( 6 )

Sitio de medición : Estación N°2 de la Redpanaire

Concentración en

Muestra N°	Día	Fecha	Método	Método Wet - Gae
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Muestra integrada
1	Sab	10-04-76	39,3	No detectable
2	Dom	11-04-76	20,6	"
3	Lun	12-04-76	20,4	"
4	Mar	13-04-76	18,4	"
5	Mar	20-04-76	16,2	"
6	Jue	21-04-76	51,6	"
7	Jue	22-04-76	56,7	"
8	Vie	23-04-76	29,2	"
9	Vie	30-04-76	19,9	"
10	Sab	01-05-76	48,3	"
11	Dom	02-05-76	14,6	"
12	Lun	03-05-76	34,5	"
13	Mar	04-05-76	46,9	"
14	Mier	05-05-76	48,6	"
15	Jue	06-05-76	44,8	"
16	Vie	07-5-76	46,9	"
17	Sab	08-05-76	37,5	"
18	Dom	09-05-76	43,6	"
19	Lun	10-05-76	51,5	"

Fuente: ( 6 )

# *Capítulo 6*

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES

- Los recursos del Laboratorio de Aire del Departamento de Sanitaria de la Facultad de Ingeniería de la UCV, se ajustan para cumplir con los requerimientos de equipos y reactivos establecidos en los respectivos métodos.
- La captación simultánea de los contaminantes evaluados en este trabajo, es deficiente, por lo cual, se debe trabajar con sistemas separados para la obtención de los mismos.
- Las concentraciones obtenidas son: para el dióxido de azufre, el valor máximo es de  $10,63 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y el valor mínimo es  $0,52 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , para el dióxido de nitrógeno el valor máximo es  $548,08 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y el valor mínimo es  $123,11 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , para el plomo la concentración máxima es  $1,22 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y la mínima es  $0,21 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , por último para el material particulado la concentración máxima es de  $53,1 \mu\text{g} / \text{m}^3$  y la mínima  $26,0 \mu\text{g} / \text{m}^3$ .
- En comparación con los valores establecidos, en la legislación vigente, los valores obtenidos para la concentración de los contaminantes evaluados están por debajo de los normativos, no siendo este el caso del dióxido de nitrógeno, cuyas concentraciones son en algunos días mayores que las permisibles.
- Se puede decir que la calidad del aire en el lugar seleccionado en este trabajo no representa riesgos alarmantes para la salud y el ambiente.

## RECOMENDACIONES

- Una bomba de succión con un temporizador instalado, para permitir que se apague o se encienda automáticamente durante el período de captación.
- Efectuar a corto plazo una evaluación de la calidad del aire utilizando la misma metodología empleada en este trabajo, una vez restituido el tarnsito automotor, obstruido actualmente por las obras de construcción del metro de Caracas.
- Evaluar la calidad del aire utilizando la misma metodología empleada en este trabajo pero en períodos diferentes del año.

# *BIBLIOGRAFIA*

## BIBLIOGRAFIA

- 1) BORGES ARMITANO, R. : Contaminación Ambiental en la Ciudad de Caracas. Ministerio de Relaciones Interiores. Comisión Nacional de Defensa Civil. Oficina Coordinadora. División de Investigación y Planificación.
- 2) CENTRO DE HIGIENE AMBIENTAL ITSEMAP. : Higiene Ambiental. Editorial Mapfre. Madrid, 1983.
- 3) DOBBINS, R. : Atmospheric Motion and Air Pollution. 1<sup>st</sup> Edition. Wiley-Interscience. New York, 1972.
- 4) GACETA OFICIAL DE LA REPUBLICA DE VENEZUELA. N° 4418 Extraordinario. 27 de abril de 1992.
- 5) GARCIA, C. y MARTINES, M. : Técnicas de Seguridad e Higiene Industrial. Editorial Mapfre. Madrid, 1978.
- 6) GENATIOS, G. : "Investigaciones Tendientes a Conocer el Grado de Contaminación Atmosférica en Caracas", Informe Acerca del Proyecto al Concejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la U.C.V. Caracas - Octubre 1978.
- 7) GENATIOS, G. : Red Panamericana de Muestreo de la Contaminación del Aire ( Red PANAIRE ) y Red Global de Vigilancia de la Calidad del Aire. Caracas - Abril 1978.
- 8) GODISH, T. : Air Quality. Lewis Publishers, INC. Chelsea, 1980.
- 9) INTERSOCIETY COMMITTEE, APCA - ACS - AICHE - APWA - ASME - AOAC - HPS - ISA. : Methods of Air Sampling and Análisis. 3<sup>th</sup> Edition. Lewis Publishers, INC. Chelsea, 1989.
- 10) M.A.R.N.R. : Estudio de la Calidad del Aire en el Valle de Caracas. Boletín Sobre la Calidad del Aire número 38. Primer Boletín Trimestral. Marzo 1991.
- 11) MILTON, M Y WOODS, P. : Nuevas Técnicas de Medición de la contaminación del Aire. El Universal Domingo 26 de Septiembre de 1993

- 12) OMS. : Aspectos Sanitarios de la Lucha Contra la Contaminación del Medio: Planificación y Ejecución de los Programas Nacionales. Serie de Informes Técnicos 554. Ginebra, 1974.
- 13) OMS, OPS. : Criterios de Salud Ambiental 3. Plomo. Publicación Científica 388. Washington, 1979.
- 14) OMS, OPS. : Criterios de Salud Ambiental 4. Oxidos de Nitrógeno. Publicación Científica 389. Washington, 1979.
- 15) OMS, OPS. : Criterios de Salud Ambiental 8. Oxidos de Azufre y Partículas en Suspensión. Publicación Científica 424. Washington, 1982.
- 16) OMS. : Límites de Exposición Profesional a los Metales Pesados que se Recomiendan por Razones de Salud. Serie de Informes Técnicos 647. Ginebra, 1980.
- 17) OMS. : Límites de Exposición Profesional que se Recomiendan por Razones de Salud: Sustancias Irritantes de las Vías Respiratorias. Serie de Informes Técnicos 707. Ginebra, 1984.
- 18) SLACK, A.V. y HOLLIDEN, G.A. : Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases. 2<sup>nd</sup> Edition. Noyes Data Corporation. Londres, 1975.
- 19) RED SANITARIA PANAMERICANA. : Contaminación Atmosférica y Salud en América Latina. Boletín 112 ( 2 ). 1992.
- 20) VILLALON, A. y MONCLUS, A. : Contaminación Ambiental Causas y Valoración. Editorial Jims. 1974.
- 21) WARK, K. y WARNER, C. : Contaminación del Aire . Origen y Control. Editorial Limusa. México, 1990.
- 22) WARNER, P. : Analysis of Air Pollutants. Editorial Wiley-Interscience. New York, 1976.

# *APPENDICE*

## OPERACION DEL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA

Traducción libre

### Descripción

#### 1.- General

Marca Varian Techtron

Modelo 1000.

El instrumento puede ser operado en tres modos de análisis espectroscópicos: Absorbancia- Transmitancia- Emisión de Llama.

Consiste en un porta - lámpara colocado en el cuadrante en el cual se encuentra la lámpara del cátodo vacío ; la cual se utiliza como fuente de luz, permitiendo una luz fina , imagen del elemento a ser determinado; un mechero o quemador colocado en un compartimiento especial y provisto de una ventana de seguridad, el cual indica una medida de producción de vapor atómico del elemento que es analizado. Un monocromático , el cual facilita la separación de la línea de resonancia requerida .

El paso de la luz de la lámpara de cátodo vacío al monocromático , se efectúa a través de un sistema que contiene lentes montados en lados opuestos al compartimiento del quemador y un espejo ajustable que se encuentra en el compartimiento de control de gas.

- \* Un interruptor que se activa en el modo emisión de calor, sincroniza los sistemas electrónicos y ópticos ; esta se coloca entre el espejo y el monocromático.
- \* El operador puede seleccionar el modo de operación , controlando las funciones por medio de un panel , el cual tiene incorporado un medidor.

En el compartimiento posterior del panel se encuentra el cuadrante de las lámparas y los circuitos electrónicos . Posee un tablero colocado en la parte inferior

trasera del compartimiento el cual permite conectar accesorios, seleccionar el voltage e introducir fusibles:

- \* Un control colocadó al lado de la caja de los instrumentos , debajo del cuadrante de las lámparas , permite ajustar manualmente el fotomultiplicador..
- \* Un panel colocado a la izquierda del instrumento permite controlar el combustible y los gases de soporte, con sus respectivos medidores de presión.

En el tablero se encuentran los controles para la selección de la longitud de onda del monocromático y para el contador digital. El tornillo micrométrico (control fino) para ajustar la longitud de onda del monocromático y el control para disminuir la amplitud, son accesibles a través de ranuras colocadas encima del compartimiento del control del gas.

## **2.- Lamp Quadrant Assembly**

Este conjunto comprende cuatro cuadrantes porta lámparas el cual se une en una torre que gira manualmente. Este se encuentra en la parte derecha del instrumento. La posición de operación de la lámpara se puede verificar a través de una lámpara colocada en la parte superior del instrumento.

- \* Un tornillo de ajuste, permite colocar en la posición exácta cada cuadrante del cátodo en la vía óptica.

Los cuadrantes pueden ser movidos separadamente según convenga o cuando se requiera sustituir las lámparas.

La construcción interna de este instrumento permite tener encendidas simultáneamente las lámparas 1 y 2 ; también se pueden encender simultáneamente las lámparas 3 y 4 cuando se requiera, pero para esto es necesario el modelo 40 suplidor de poder.

### 3.- Quemador o mechero

#### a) General

El conjunto comprende : el nebulizador ó rociador, cámara nebulizadora y el quemador, el cual se encuentra colocado en una estructura que permite un ajuste vertical y transversal de la llama en la vía óptica. Los controles para este mecanismo se encuentran en la parte anterior del instrumento.

#### b) Nebulizador

El nebulizador esta encajado en un tapón de polipropileno insertado en la entrada de la cámara nebulizadora. Es del tipo capilar , hecho de una mezcla de platino e iridio para reducir la corrosión; el tubo de polipropileno conecta el capilar al beaker que contiene la solución que va a ser analizada. Es recomendable para el análisis de líquidos corrosivos , utilizar un nebulizador de boca de chimenea de tantalio. Se utilizan nebulizadores de tasa de flujo variable cuando el volumen de muestra disponible es limitado ó cuando se quiera evitar que suban los líquidos orgánicos cuando se está analizando.

Por el cuello del pulverizador entra el gas de soporte, a través de un tubo de acero inoxidable, extrayendo la solución a ser analizada por el capilar , finalizando en un fino aerosol. Una varilla de vidrio para dar forma se encaja en el tapón y una esfera en el final, en la línea de entrada del nebulizador; esto permite atrapar ó levantar muchas gotas para que estas escurran a través del tubo. La posición de la esfera en la entrada del nebulizador , puede afectar la sensibilidad del instrumento y los límites de detección. Para mayor seguridad ajustarlo de manera tal que la abertura entre la esfera y la entrada del nebulizador sea de 1mm, aproximadamente.

El nebulizador y el tapón se encuentran sujetos por un resorte en la entrada de la cámara nebulizadora.

Si ocurre cualquier filtración de aire en la junta del capilar y el tubo de polipropileno beaker, se obtendrán lecturas de absorción inconsistentes y no reproducibles. Cualquier aspereza en la superficie interna del tubo de polipropileno puede causar impedimento obstrucción del capilar por partículas extrañas. Si esto ocurre, el nebulizador puede limpiarse, haciendo pasar un hilo fino (es mejor 4 hilos limpiadores) a través del capilar; hay que tener la precaución de no raspar la superficie interna. El tubo de polipropileno se puede quitar y reemplazar por otro.

Si el tubo de soporte del gas está gastado, pueden ocurrir eventos extraños que se manifiestan con una nebulización deficiente, en este caso se desconecta el nebulizador y se sopla aire a presión desde la entrada hasta la salida.

Es recomendable limpiar con frecuencia el nebulizador y la cámara nebulizadora con un rociador de agua destilada.

#### c) Cámara de aerosol.

El aerosol fino del nebulizador, entra en esta cámara en donde se mezcla con el gas combustible. Este gas se introduce a través de un tubo negro colocado en ángulo cerca de la entrada de la cámara de aerosol.

Se coloca otro tubo negro al lado de la cámara, el cual a su vez, está conectado a otro tubo que tiene un nivel constante de trampa líquida. Esta trampa puede mantenerse con agua y el receptor tiene una longitud de 6mm en el tubo de polipropileno.

#### **Precaución:**

"Nunca intente encender el quemador sin un líquido sellador en el tubo de desague. Podría ocurrir una explosión".

Si durante la operación, se observa que la cámara de aerosol no está drenando apropiadamente, debido a un bloqueo de aire en el tubo de drenaje, insertar un hilo para su limpieza.

Esto actúa como un capilar de drenaje libre

Algunas veces el drenaje de acero puede traer dificultades; en este caso lavar la cámara de aerosol con una solución acuosa de detergente, lo cual asegura que se forma una membrana fina en su superficie interna.

#### d) Tapón.

El tapón es del tipo de flujo laminar, hecho de titanio, resistente a la corrosión. dos muescas a lo largo del tope de la superficie permiten la entrada de aire a la base de la llama; esto también reduce la formación de carbón en la ranura, especialmente cuando se está quemando combustible rico en mezcla de gases.

El cilindro del quemador está colocado en una cámara y es sellado por dos gomas de silicón o campaneos en forma de "O".

Los quemadores son fácilmente intercambiables.

Cuando se trabajan muestras con concentraciones de metales sólidos de 2 a 5 % es necesario limpiar el quemador a intervalos regulares.

El quemador puede ser limpiado con agua caliente; es recomendable pasar una pieza delgada de metal para asegurar una limpieza adecuada. En ocasiones puede ser necesario utilizar un palillo con ácido diluido, para asegurar la remoción de toda la contaminación de la ranura.

\* Los siguientes tipos de quemadores son los recomendados para trabajar con el espectrofotómetro modelo 1000.

- Quemador tipo 02-100035-00 (2<sup>3</sup>/<sub>8</sub>" X 0,018"ranura) para mezclas de gases óxido: nitroso - acetileno, aire- acetileno u óxido nitroso - propano.

- Quemador tipo 02-100036-00 ( 4" X 0,020"ranura) para mezclas de gases : óxido nitroso - acetileno, aire - hidrógeno, óxido nitroso - propano.

- Quemador tipo 02-100037-00 ( 4" x 0,050" ranura ) para aire - propano nitrógeno, la mezcla aire - hidrógeno ó argón y mezcla aire - hidrógeno.

#### **4.- Monocromático Adsembly**

El monocromático , el cual sirve para separar una estrecha banda del espectro de la fuente de luz, es del modelo Czerny - Turner; se utiliza en una retícula plana de 32 x 27 mm , con 1276 líneas/mm, aportando una dispersión recíproca a la salida mínima de 2,7 nm/mm en el primer orden.

Debido a que el monocromático emplea una retícula como luz dispersora de elementos , se pueden observar interferencias de segundo orden en una instancia aislada.

La amplitud de estas interferencias, depende de la respuesta del fotomultiplicador , y su disminución dependerá del uso que se le de al tubo fotomultiplicador.

La extensión de la banda de la longitud de onda , que se obtiene con el fotocromático, se determina por la amplitud de entrada y la zanja de salida. Las zanjas son ajustadas simultáneamente en pasos de 0,20 ; 0,50 ; 1 y 2 mm ( espectro banda - extensión de paso ) utilizando un control accesible a través de una ranura en la parte de arriba a mano izquierda del marco del instrumento.

En el tablero de control de gas, se encuentra el control de la longitud de onda del fotocromático.

#### **5. Conjunto del Fotomultiplicador**

El tubo fotomultiplicador está montado sobre una base formada por ocho ranuras, en donde también están incorporados 10 diodos y una señal pre-amplificada. Un

conector fija un cable eléctrico con la base y todo el conjunto es recubierto con un cobertor desechable el cual presenta una goma moldeable que sella la luz, la cual se fija a una protuberancia en el monocromático.

La utilización de goma produce buenos resultados, ya que permite flexibilidad y ajuste circunferencial del fotomultiplicador.

Todo este conjunto se fija a un plato que le permite realizar movimientos mecánicos, incorporando un ajuste fino y un tornillo de seguridad.

**Precaución :**

"Se debe evitar tocar el diodo resistor cuando se cambian los tubos del fotomultiplicador, ya que puede ocurrir un paso de filtración eléctrica"

El tubo suplidor del fotomultiplicador fijado es el HTV ( Hamamatsu TV Coltd ) tipo R 446, el cual es sensible a la luz ultravioleta, cuyo rango visible se encuentra alrededor de 850 nm. Recomendado para determinaciones entre 193 a 770 nm, la cual cubre todos los elementos.

A continuación se citan otros tipos de tubos fotomultiplicadores y sus usos :

- HTV tipo R 106, utilizado para incrementar la señal de respuesta en el rango visible de la luz ultravioleta. Es recomendable utilizar este tubo en rangos inferiores a los 200 nm, especialmente para el Arsénico a 193,7 nm y Selenio a 196 nm.
- HTV tipo R 196 ( R 406 ) utilizado para cajas de señal sustanciales, cuando se analizan por Cesio y Rubidio. Comparado con otros tipos, este presenta menor respuesta cerca de la ultravioleta; este previene las interferencias del espectro de segundo orden, cuando se hacen análisis para Potasio; para esto puede ser utilizada la caja mas grande; el R 196 tiene menor salida en la región de 770 nm que el tipo R 446.
- HTV tipo R 166, sensible solamente en la región ultravioleta y conocido como " Fotomultiplicador solar blindado " su respuesta se efectúa a partir de 160 nm a 320

nm; su salida sobre su rango de espectro es muy baja, comparada con la del tipo R 106.

- HTV tipo R 136, tiene un incremento en el rango de respuesta en la cercanía de la región ultravioleta; con un rango típico de 106 nm a 800 nm. Los tubos seleccionados de este tipo, tienen una mayor salida en la región ultravioleta que el normal R 213, pero tiene una respuesta menor que el R 106.

### **Panel de Control de Funciones.**

El modelo 1000, presenta tres botones, mecánicamente entrelazados, que permiten cambiar los modos de operación.

"ABS" : selecciona el modo de absorbancia; en este modo las lecturas del medidor se encuentran en la escala superior, representan de 0 - 0,1 unidades de absorbancia ó en caso de expandir la escala presenta valores de 0 a 0,1 por la expansión de la escala.

"TRANS" : selecciona el modo transmisión ; sus lecturas en el medidor, se encuentran en la escala superior; representa 0 - 100 de transmisión. No se puede utilizar este modo cuando se expande la escala.

"FE" : prevee medidas de emisión de llama en la escala superior.

Dos pares de controles proveen el ajuste de corriente a las lámparas.

" L<sub>1</sub> y lámpara 1 "

" L<sub>2</sub> y lámpara 2 "

Las lámparas 1 y 2, tienen controles variables incorporando los swtches ON/OFF, utilizados para ajustar la corriente que supe a las dos lámparas instaladas en el

instrumento básico.  $L_1$  y  $L_2$ , son los botones que al ser presionados muestran en el medidor una lectura fuera de la corriente de la lámpara en la escala de 0 - 30 mA.

Nota : SI se colocan las lámparas extras ( cuadrante del conjunto de la lámpara ) ; es necesaria la batería complementaria modelo 40 , la cual incorpora el control de ajuste de corriente para estas dos lámparas.

Para obtener una ganancia del fotomultiplicador, se puede utilizar un disco de metal nudoso accesible a través de una ranura en la parte baja del lado derecho de la caja del instrumento.

Mediante el control se puede variar la cantidad de voltaje E.H.T aplicado al tubo fotomultiplicador.

El botón E.H.T. es presionado al monitor de voltaje ( 200 - 800 v ) en la escala de 0 - 100.

" AUTO SET " : es un botón que al ser presionado provee una compensación de la impulsión de vaselina entre las lecturas de la muestra, causado por fluctuaciones de la lámpara ó impulsión de los circuitos; esto asegura un nivel constante de la salida del amplificador .

Esta es una alternativa para controlar la salida manualmente a través del control de la ganancia del fotomultiplicador.

" AUTO SET ADJUST " : control que permite variar la lectura de 100 % de transmisión ó 0,000 de absorbancia.

" DAMPING " : es un switch que presenta tres posiciones de variación de grados de humedad ( A,B,C ). El grado de humedad se aumenta de A a C.

" BACKING " : control variable que solo puede ser utilizado cuando el instrumento opera en el modo emisión de llama . Facilita la salida de la lectura 0,00; que se coloca cuando se encuentren devoluciones de niveles de ruido.

" SCALE EXPAND " : control variable, que solo puede ser utilizado cuando el instrumento opera en el modo absorbancia . Posee una expansión de escala de una calibrada x1 posición a un factor mayor que x10. La posición de rango medio del control corresponde a una expansión de escala de x3.

" POWER " : switche principal para encender o apagar el instrumento. Cuando se presiona se enciende una luz indicadora; si se presiona nuevamente el switche esta en OFF.

" METER " : el medidor tiene un movimiento de 100 ohm corriente continua , con una escala de deflexión de 1mA. El ángulo de observación puede ser colocado en la posición que se requiera, presionando el medidor al exterior.

## **2.- Controles del cuadrante de la lámpara**

Cada cuadrante se fija con un tornillo de ajuste, facilitando el alineamiento exacto del cátodo en la vía óptica.

La lámpara requerida se coloca en la posición de operación, por rotación manual del conjunto.

El operador podrá visualizar la lámpara que está en posición ,a través de una ventana de observación que se encuentra en la parte superior de la caja del instrumento; un punto marcado en esta caja identifica el cuadrante en operación.

### 3.- Controles del quemador

Se puede ajustar la posición del quemador a la vía óptica. Los controles se encuentran en la sección central en la parte anterior del instrumento. La altura del quemador está ajustada por el nivel "0" , en la escala que corresponde a la colocación del quemador pasando a través de la parte baja de la llama. El quemador baja si el nivel se coloca a "10" con una distancia aproximada de 13,5mm.

Girando en posición horizontal el control, permitirá que el quemador atraviese la línea de luz ; el giro completo es de 4 mm a cada lado del centro.

Aunque el rotador solo requiere una rotación de 90°, no causa daños rotarlo 360°.

### 4.- Panel de control del gas

El panel de control del gas se encuentra en la parte anterior izquierda del instrumento; en este se encuentran los controles para seleccionar la longitud de onda del monocromático; la cual se muestra de manera digital; también se encuentran los controles y los medidores de flujo para la mezcla de soporte y del gas combustible.

El gas soporte para el nebulizador se controla por un switch selector de tres posiciones, " Air - OFF - N<sub>2</sub>O " , y un control variable " Support " que controla el caudal. Las lecturas en el medidor de flujo (rotámetro) indican las cantidades. La marca roja indica un nivel de operación mínimo. La válvula del cilindro de gas controla la línea de presión.

El flujo de gas combustible que va hacia la cámara nebulizadora se ajusta por un control variable el cual no es incorporado en la posición OFF; además , la lectura en el medidor de flujo del combustible, se encuentra en unidades de caudal y la línea de presión es controlada por una válvula que se encuentra en el cilindro.

La longitud de onda del monocromático se coloca utilizando dos controles, la cual puede ser observada a través de un contador que presenta una escala graduada f de 0,2 nm por división.

" L SCAN " es una manivela de control en la parte anterior del instrumento y se utiliza para ajustes macrométricos .

" Fine adjustment " : este ajuste fino, se obtiene haciendo girar un disco nudoso que se encuentra en una ranura en la parte alta de la caja del instrumento .

## 5. Tablero Posterior

En la parte posterior del instrumento, se encuentran dos paneles fijos , entre ellos hay un espacio que permite insertar los accesorios digitales de la fuente de poder modelo.

a) Panel de la fuente de poder tipo M - 1000. ✓

Este panel se incorpora al selector , el tablero principal de la fuente y a los conectores para varios accesorios.

### Precaución :

" El selector de voltaje puede colocarse al máximo antes de encender el aparato, esto permite al instrumento ser operado en 50/60 Hz AC, lo cual permite cerca de 240, 220, 115 ó 110 voltios. Los fusibles son de aproximadamente 2 Amp "

" Recorder " : es una malla, en forma de cubo, que sirve para conectar el instrumento en cualquier dirección. Provee una salida nominal de 10 mV a través de la expansión de escala si se utiliza un indicador de mayor sensibilidad.

" **Recorder Adjust** " : es un control variable que se utiliza para realizar ajustes menores en la salida de voltaje al indicador, permitiendo que su giro sea proporcional con el medidor en el panel de control de funciones.

" **Spot Galvo** " : es una malla que sirve para conectar en galvanómetro con el instrumento. Es recomendable utilizar un Cambridge instruments Spot Galvanometer de 450 ohm de impedancia ó unidades similares.

" **Signal Output** " : es una caja que trasmite la señal de salida al indicador digital; es del tipo DI-30, la cual debe ser conectada a la entrada de la señal en la parte posterior de los accesorios digitales de la fuente de poder modelo 41.

" **Supplementary Power Supply** " : cuando se colocan las lámparas extras, la fuente de poder complementaria modelo 40 se conecta a esta caja.

" **Remote Auto Set** " : es un swiche para operar auto set ; se encuentra encima del panel de control de funciones.

b) Panel de conexión del gas.

Este panel presenta tres conectores de entrada S.A.E macho de 5/8"; dos para los gases soportes ( NO<sub>2</sub> y Aire) y el otro es para el gas combustible. Para resguardo de los conectores de gas de soporte, estos tienen roscas situadas a la derecha del instrumento; el conector de gas combustible se encuentra a la izquierda.

c) Accesorios digitales de la fuente de poder Modelo 41.

Se encuentra en la sección 5 de accesorios.

**Precaución :**

"El espectrofotómetro Varian Techtron, modelo 1000, se diseña como un instrumento seguro, confiable y exacto. Sin embargo la incorrecta manipulación de mezclas de gases potencialmente explosivos, puede causar graves accidentes y daños al equipo. En consecuencia información mostrada debe ser estudiada con detenimiento y seguir los procedimientos recomendados cuando se opere el instrumento."

**Para la determinación de elementos particulares****1.- General**

Para obtener las condiciones óptimas para la determinación de elementos particulares, se requieren diferentes mezclas de gas soporte y gas combustible. Cada tipo de mezcla necesita de procesos distintos de manipulación y el uso de distintos quemadores.

- No es recomendable el uso de capuchas de vapor de escape sobre la campana del quemador.
- Verificar que los cilindros que se van a utilizar tengan el gas requerido. Estos cilindros normalmente están identificados con códigos de colores y etiquetas.

EtiquetaColor

Aire	gris oscuro almirante, con tope negro
Acetileno	castaño
Argón	azul pavorreal
Hidrógeno	rojo
Nitrógeno	gris oscuro
Oxido nitroso	azul
Propano	aluminio

- Antes de conectar los suplidores del gas, se debe verificar que los cilindros del gas tengan una presión adecuada y además que estos no tengan ninguna fuga o daño.
- Asegurarse que las condiciones de los suplidores de gas esten correctas. Los conectores de gas son hembra, conectados con S.A.E 5/8" ,enroscado hacia la derecha ; el conector del combustible es macho, conectado con S.A.E 5/8", enroscado hacia la izquierda . Algunas veces se conectan los suplidores de aire a la entrada AIR; la entrada NO<sub>2</sub> es para requerimiento de gas soporte.
- Asegurarse que el nivel de líquido de la trampa, este lleno.
- Asegurarse que todas las mangueras de conexión interna sean herméticas al gas.

**Precaución :**

" No utilizar oxígeno como gas soporte "

**2.- Aire - Acetileno.**

Se recomiendan quemadores tipo 02 - 100035 - 00 ó 02 - 100036 - 00.

En los análisis de algunos elementos, la llama puede ser no luminosa, con un azul relativamente nublado; sin embargo, algunos metales como el estaño, molibdeno y el cromo, requieren una llama aire - acetileno claramente luminosa. Ajustando el flujo del gas y la altura del quemador , se puede obtener las mejores condiciones de la llama según el elemento que se quiere determinar; esto se logra cuando se ajusta el flujo y la altura hasta alcanzar la máxima absorción , esparciendo en ese momento una solución de prueba , de la cual se sabe arroja lecturas entre 0,1 - 0,2 unidades de absorbancia.

**Para encender el gas.**

- a.- Girar el botón selector AIR - OFF - N<sub>2</sub>O a OFF
- b.- Asegurarse de que el quemador este colocado adecuadamente.
- c.- Colocar la línea de presión a : 10 psig - Acetileno  
40 psig - Aire.

**Precaución :**

" No utilizar cilindros de acetileno si se tienen presiones menores de 60 psig; ya que existe peligro de encontrar acetona, la cual interfiere con la sensibilidad del instrumento. Por esta misma razón se debe utilizar el cilindro de Acetileno que no se encuentre recostado a sus lados."

- d.- Girar el botón selector del gas de soporte a aire
- e.- Ajustar el control "SUPPORT" , hasta que se observe una lectura en el medidor de flujo de 5 unidades.
- f.- Ajustar el control " FUEL " hasta observar una lectura de 3 - 4 unidades.
- g.- Encender el quemador y ajustar el control " FUEL " para obtener las condiciones requeridas.

**Para apagar la llama**

- a.- Girar a " OFF " la válvula de control del cilindro de acetileno.
- b.- Esperar a que la llama se extinga, luego gire a " OFF " la válvula de control del cilindro de aire.

**3.- Oxido Nitroso - Acetileno.**

Se recomienda un quemador tipo 02 - 100035 - 00.

Esta mezcla de gases permite la determinación por absorción atómica de elementos refractarios, cuando esto no es posible con una llama refrigerante.

Como las condiciones de la llama y la posición del quemador son óptimas, esto permite mayor sensibilidad e impedancia de interferencia que el Aire - Acetileno.

Esta mezcla no es tan fácil de utilizar como la de Aire - Acetileno; y el ajuste tiende a ser crítico. Un mínimo desajuste de la posición óptima, puede ocasionar una pérdida drástica de sensibilidad. Las condiciones de la llama y la posición varían según el elemento. Pero en general se requiere de una llama pobre en combustible y la vía óptima pasará a través de la llama alrededor de 5 - 10 mm por encima del quemador.

El caudal en el cual la solución de análisis es absorbida a través del nebulizador puede ser crítico; el caudal óptimo es de 2 - 4 ml/min. Con el nebulizador Varian Techtron modelo 1000 se puede controlar el caudal.

Existe interferencia debido a la ionización de numerosos metales; esta puede ser removida por adición de exceso ( 5,000 - 10,000 ppm ) sal de cesio o de potasio a la solución.

### ***Para encender el gas***

- a.- Girar el control selector de gas soporte a " OFF ".
- b.- Asegúrese que el quemador está correctamente colocado.
- c.- Colocar la línea de presión a : 10 psig - Acetileno.  
60 psig - Oxido Nitroso.  
40 psig - Aire
- d.- Ajustar el control hasta que marque tres unidades en el medidor de flujo.
- e.- Girar el control selector de gas de soporte a " N<sub>2</sub>O ".
- f.- Ajustar el flujo de gas de soporte a 5 unidades.

- g.- Girar el selector de gas de soporte a " AIRE ".
- h.- Esperar de 5 - 10 segundos y enciender el quemador.
- i.- Incrementar el flujo de combustible a 7 unidades.
- k.- Girar el selector de gas de soporte a " N<sub>2</sub>O ".
- l.- Ajustar el flujo de combustible para producir una llama con una zona interconal roja de 1/2" (13mm) aproximadamente de altura.

***Para apagar la llama .***

- a.-Incrementar el flujo combustible para producir una llama luminosa.
- b.- Rotar rápidamente el selector de gas de soporte a " AIRE ".
- c.- Permitir que la llama aire - acetileno se queme por 5 segundos, aproximadamente.
- d.- Cerrar la válvula de control del cilindro de acetileno y esperar hasta que la llama se extinga.
- e.- Cerrar las válvulas de control de aire y óxido nitroso.

**4.- Oxido Nitroso - Propano.**

Se recomiendan quemadores tipo 02 - 100035 - 00 ó 02 - 100036 - 00. Presenta una temperatura de llama intermedia entre la de aire - acetileno y la de óxido nitroso - acetileno. Es más útil en la determinación de magnesio y calcio en presencia de iones interferentes ( ej. en la sangre ); para esto suprimir la ionización por adición de 5,000 - 10,000 ppm de sales de cesio o potasio .

***Para encender y apagar la llama***

Se utiliza un procedimiento similar que para Oxido Nitroso - Acetileno.

Con esta mezcla , algunas veces la llama puede ser ajustada para permitir que se forme una zona luminosa blanca en el centro de la llama.

**5.- Aire - Propano y Aire - Gas Carbón**

Se recomienda un quemador tipo 02 - 100037 - 00. El procedimiento para manipular esta mezcla es similar al de aire - acetileno.

**6.- Aire - Hidrógeno.**

Es recomendable un quemador tipo 02 - 100036 - 00.

Esta mezcla es utilizada para la determinación de Arsénico , Selenio, Telurio y Estaño. El aumento en la transparencia de la llama permite improvisar una relación señal / ruido y seguidamente unas medidas de absorción mas precisas, cuando se trabaja en las cercanías de la región u.v bajo 200 nm.

Para obtener una sensibilidad óptima, la llama aire - hidrógeno debe fluir suficiente combustible, con una lectura en el medidor de flujo de 7 unidades, aproximadamente.

***Para encender el gas***

- a.- Girar el selector de gas de soporte a " OFF".
- b.- Asegurar que el quemador está colocado correctamente .
- c.- Conectar el suplidor de hidrógeno a la entrada del gas combustible

- d.- Colocar la línea de presión a : 10 - 12 psig --- Hidrógeno  
40 psig --- Aire.
  - e.- Girar el selector de gas de soporte a " Aire ".
  - f.- Ajustar el control del soporte, hasta dar una lectura en el medidor de flujo de 5 unidades.
  - g.- Ajustar el control de combustible hasta una lectura de 2 - 3 unidades.
  - h.- Encender el quemador.
  - j.- Ajustar el flujo de combustible para obtener la sensibilidad requerida.
- NOTA : La llama aire - hidrógeno es incolora.

7.- Nitrógeno - mezcla Aire - Hidrógeno.

Es recomendable un quemador tipo 02 - 100037 - 00.

En la determinación de Arsénico ,esta mezcla incrementa la sensibilidad por un factor de 3 aproximadamente, y permite un amplio rango en la relación señal / ruido si la comparamos con la mezcla aire - hidrógeno.

La llama nitrógeno / mezcla aire - hidrógeno, se utiliza para la determinación de Arsénico, Selenio, Cadmio, Mercurio, Estaño, Telurio, Plomo, Cesio y Zinc.

Se pueden encontrar interferencias químicas , debido a la baja temperatura y al cuidado con el que se debe trabajar con esta llama; además se utiliza para análisis de soluciones con muy bajos niveles de concentración.

***Para encender la llama :***

- a.- Girar el swiche selector del gas de soporte a " OFF ".
- b.- Asegurar que el quemador está colocado correctamente.

- c.- Conectar el suplidor de hidrógeno a la entrada de gas combustible ( FUEL ), y el suplidor de nitrógeno a la entrada de  $N_2O$ .
- d.- Colocar la línea de presión a : 10 - 12 psig --- Hidrógeno  
40 psig --- Nitrógeno.
- e.- Purgar el sistema de aire durante 5 - 10 segundos ; luego girar el control selector de gas de soporte a  $N_2O$ .
- f.- Ajustar el control " SUPPORT " hasta una lectura de 6 nidades.
- g.- Ajustar el control de combustible hasta una lectura de 3 - 4 unidades
- h.- Encender la llama.
- i.- Ajustar el flujo de combustible hasta obtener la sensibilidad requerida.

***Para apagar la llama :***

- a.- Cerrar la válvula del cilindro de hidrógeno y esperar que la llama se extinga.
  - b.- Cerrar la válvula del cilindro de nitrógeno.
- 8.- Argón - mezcla Aire - Hidrógeno.

Se recomienda un quemador tipo 02 - 100037 - 00.

Las propiedades de esta llama son muy similares a las de la llama Nitrógeno / mezcla Aire - Hidrógeno.

Esta mezcla tiene una mediana transparencia en la cercanía de la región u.v; presenta algunas interferencias a pesar de ser poco propensa a esto.

El procedimiento para encender el quemador y apagar la llama es el mismo que para la mezcla de nitrógeno / mezcla aire - hidrógeno.

## **Funcionamiento de las lámparas**

### 1.- General

La corriente de la lámpara determina la intensidad del espectro de líneas emitidas así como su amplitud.

Para obtener la mayor sensibilidad en absorción y trazado de las curvas de absorbancia - concentración ; es importante tener presente que probablemente la línea que se mide no es su propia absorbancia. Por este motivo, las lámparas de descarga del metal alcali y las lámparas del cátodo hueco, emplean con mayor facilidad metales volatizados como por ejemplo : arsénico, zinc, cadmio, etc ; ya que usualmente tienen un consumo mínimo de corriente, además de una adecuada señal y estabilidad.

#### **Precauciones :**

- Algunas lámparas tardan algunos minutos para calentarse.
- Para que las lámparas tengan una vida útil mayor, es recomendable solo encender la lámpara requerida para el análisis .
- La corriente en el cuadrante que no tenga la lámpara debe estar desconectada.
- En general cualquier tipo de lámpara puede operar en la máxima corriente ; pero esta no debe exceder el valor máximo que soporta la lámpara.

#### **Precaución :**

" Asegúrese que el control de corriente está apagado antes de ajustar las lámparas en los cuadrantes. No se deben recargar las lámparas ya que estas tienen un máximo de corriente. "

La fuerza de la señal y en consecuencia la estabilidad de la lectura, dependen de la amplitud de la ranura, la cual debe estar tan ancha como sea posible, consistente

con la separación adecuada de la línea de resonancia requerida. La curvatura de la gráfica de calibración decrece, como decrece la amplitud de la ranura, esto indica que no es suficiente la separación de la línea de resonancia.

Nebulizando una solución de prueba del elemento que se requiera determinar, permite ajustar la relación soporte / combustible y la posición del quemador. Longitudes de onda por debajo de 240 nm, la absorbancia de la luz por la llama comienza a incrementarse notablemente; podrá ser absorbida entre 190 - 200 nm tanto como 50 - 70% de la señal del cátodo hueco.

El control AUTO SET AJUST permite calibrar el medidor a 0,000 absorbancia antes de comenzar a nebulizar la solución.

## 2.- Remoción y colocación de las lámparas

El cuadrante de la lámpara es una pestaña segmentada ; tiene un cilindro nudoso que permite al operador rotar la torrecilla. Para quitar el cuadrante, se debe asir el segmento seleccionado y retirar el cuadrante, teniendo el cuidado de que la lámpara esté en el forro.

Apretando el botón de soltar, permite retirar la lámpara del compartimiento octal.

Para colocar una lámpara, apretar el botón de soltar e insertar la lámpara. Soltando el botón se coloca la lámpara en posición.

## 3.- Ajustando la posición del Fotomultiplicador

Cuando se cambia el Fotomultiplicador se debe reajustar la posición del conjunto.

Aflojar un poco el tornillo de enlace con el switch de POWER en ON ; seleccionar el modo TRANS ; rotar el conjunto por medio del círculo en su base

hasta que sea mostrada la máxima lectura en el medidor . Ajustar la altura requerida y apretar el tornillo de enlace .

#### 4.- Preparación del instrumento para operación

El instrumento, como se establece anteriormente, tiene tres modos de operación de análisis espectroscópicos : Absorbancia, Transmitancia y Emisión de Llama.

Los procedimientos de preparación son iguales para los tres modos.

- Asegurarse que están conectados correctamente los suplidores de gas ( tipo de llama e instrucciones de iluminación ).
- Asegurar que los controles de las lámparas que están conectadas estén en OFF.
- Colocar la amplitud de la ranura requerida.
- Ajustar la lámpara apropiada en el cuadrante y rotar el tornillo para colocarla en la posición de operación.
- Presionar el switch POWER ; verificar que se enciende la luz.
- El switch en la lámpara es operado ; se ajusta la corriente al valor requerido por medio de los controles L<sub>1</sub> ( lámpara 1 ) y L<sub>2</sub> ( lámpara 2 ). Dejar 10 - 15 min para que los circuitos y las lámparas se estabilicen.
- L SCAN y los controles de ajuste fino, permiten seleccionar la longitud de onda requerida al monocromático .

#### 5.- Modo de Transmisión

- 1.- Presionar el botón TRANS ; asegurarse que permanece presionado.
- 2.- Colocar el control SCALE EXPAND a la posición x1.
- 3.- Colocar el switch DAMPING en "A".

- 4.- Girar el control BACKING completamente en el sentido horario.
- 5.- Presionar el botón AUTO SET ADJUST hasta obtener una lectura en el medidor de 80 aproximadamente.
- 6.- Soltar el botón AUTO SET.
- 7.- Ajustar la longitud de onda del monocromático ; fijarla utilizando el control de ajuste fino para permitir la máxima lectura del medidor.
- 8.- Presionar el botón AUTO SET y reajustar el control AUTO SET ADJUST hasta una lectura de 100.
- 9.- Obstaculizar la vía óptica, colocando una pieza de material opaco ( ejm. cartón) enfrente del lente. Verificar que la lectura desciende hasta cero ; quitar la obstrucción.
- 10.- Girar las válvulas de los gases y encender las llamas de acuerdo a las instrucciones 3 - 4 expuestas anteriormente.
- 11.- Reajustar AUTO SET para obtener una lectura de 100.

Ahora el instrumento está colocado para operar en el modo TRANSMISION . Para cambiarlo a modo ABSORBANCIA se debe completar con las siguientes operaciones :

- 12.- Presionar el botón ABS y asegurarse que permanece presionado.
- 13.- Reajustar AUTO SET hasta obtener una lectura en el medidor de 0,000.

**Precaución :**

" No nebulice la muestra dentro de la vía de luz mientras esté presionado AUTO SET. Si por accidente esto ocurre, quite el tubo nebulizador de la solución y permita 10 - 15 seg . para que el sistema se ajuste ; luego continuar "

- 14.- Nebulizar una solución de muestra y ajustar el quemador ( 3 - 3 . controles). Para apagar el instrumento , siga las instrucciones para apagar la llama ( 3 - 4 . tipo

de llama ) dependiendo de la mezcla de gas que se utilice. Presionar el botón POWER y asegúrese que se apaga la luz.

#### 6.- Modo Emisión de Llama.

- 1.- Presionar el botón FE y asegúrese que permanece en esa posición.
- 2.- Colocar el switch DAMPING en " A ".
- 3.- Girar el control de gas y encender la llama.
- 4.- Colocar la longitud de onda utilizando el control L SCAN.
- 5.- Nebulizar una muestra de solución patrón del elemento que va a determinar , manteniendo el botón AUTO SET presionado hasta obtener la lectura.
- 6.- Ajustar la longitud de onda del monocromático, utilizando el control de ajuste fino hasta obtener la máxima lectura.

El procedimiento para apagarlo es igual al del modo transmisión.

#### 7.- Expansión de Escala

La escala podrá ser expandida cuando se opere en modo absorbancia. La expansión puede variar de x1 hasta x10. En una expansión, el medidor de lecturas es de 0 - 0,1 unidades de absorbancia.

El operador coloca el grado de expansión apropiado arbitrariamente. El cero absorbancia puede ser ajustado utilizando AUTO SET y AUTO SET ADJUST.

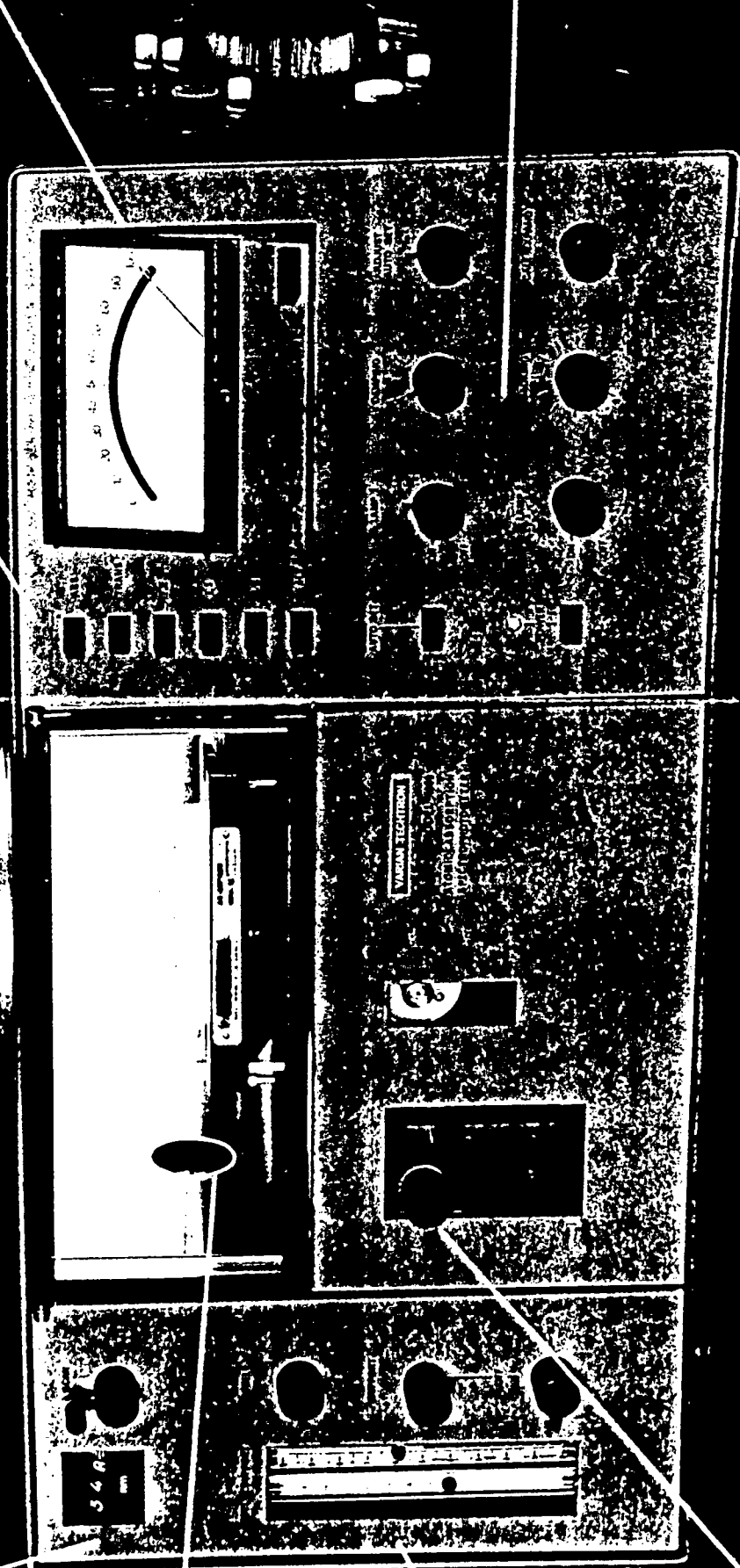
#### 8.- Expansión del más de 10% de escala.

Ajustando cuidadosamente los controles, es posible expandir más de 10% (mínimo) , un segmento de la escala completa el medidor.

Esto se logra de la siguiente forma:

- 1.- Preparar una curva de calibración ploteando absorbancia en función de la concentración ; dentro de las condiciones normales de absorbancia.
- 2.- Seleccionar el rango de absorbancia requerido y preparar dos patrones nuevos de concentraciones correspondiente a las figuras de máxima y mínima absorbancia en el rango seleccionado.
- 3.- Nebulizar el patrón de absorbancia mínima y utilizar el AUTO SET ADJUST para reducir la lectura a 0,000.
- 4.- Después nebulizar el patrón de máxima absorbancia y ajustar la SCALE EXPAND hasta obtener la escala completa de deflexión.
- 5.- Repetir los puntos 3 y 4 hasta el momento de operar.
- 6.- Para nebulizar el patrón de mínima absorbancia se deberá verificar el cero.

# Aliconic Absorption Spectrophotometer model 1000



Datos para la determinación de  
la concentración del Dióxido de Nitrógeno

Fecha	Absorbancia (adim)
29-7-93	0.36
2-8-93	0.57
3-8-93	0.55
4-8-93	0.58
10-8-93	0.41
11-8-93	0.42
12-8-93	0.46
17-8-93	0.3
19-8-93	0.62
24-8-93	0.4
26-8-93	0.17
30-8-93	0.155
1-9-93	0.135
6-9-93	0.095
8-9-93	0.006

Datos para el cálculo de la concentración del Dióxido de Azufre

<u>Fecha</u>	<u>Absorbancia</u> (adim)	<u>Fecha</u>	<u>Absorbancia</u> (adim)
2-8-93	0.23	26-8-93 (**)	0.02
4-8-93	0	30-8-93 (*)	0.04
10-8-93	0	30-8-93 (**)	0.045
11-8-93	0.035	1-9-93 (*)	0.045
12-8-93	0.1	1-9-93 (**)	0.03
17-8-93	0.04	6-9-93 (*)	0.02
19-8-93	0.05	6-9-93 (**)	0.03
24-8-93	0.01	8-9-93 (*)	0.02
29-8-93 (*)	0.01	8-9-93 (**)	0.03

(\*) : Primer período de muestreo

(\*\*) : Segundo período de muestreo

Datos para el cálculo  
de la concentración de Plomo

<u>Fecha</u>	<u>Absorbancia</u> (adim)
28-7-93	0.02
29-7-93	0.01
2-8-93	0.02
3-8-93	0.015
4-8-93	0.01
10-8-93	0.015
11-8-93	0.02
12-8-93	0.01
18-8-93	0.01
23-8-93	0.03
31-8-93	0.03
2-9-93	0.04
7-9-93	0.025
9-9-93	0.03

Datos para la determinación de Partículas

<u>Fecha</u>	<u>Pesos</u>		<u>Volumen de Aire</u>	
	Po (g)	Pf (g)	Vo (m3)	Vf (m3)
28-7-93	0.1663	0.1679	618.1	632.7
29-7-93	0.1686	0.1686	632.7	634.1
2-8-93	0.1691	0.1691	634.1	635.3
3-8-93	0.1607	0.1617	635.3	638.0
4-8-93	0.1665	0.1679	638.0	639.5
10-8-93	0.1617	0.162	639.5	641.7
11-8-93	0.1700	0.1706	641.7	645.0
12-8-93	0.1660	0.1662	645.0	647.5
18-8-93	0.1662	0.1670	649.5	675.3
23-8-93	0.1685	0.1693	677.5	701.7
25-8-93	0.1620	0.1626	702.6	725.7
31-8-93	0.1644	0.1655	726.5	747.2
2-9-93	0.1649	0.1660	748.5	770.8
7-9-93	0.1694	0.1704	771.6	792.2
9-9-93	0.1654	0.1663	793.5	814.8

Po : Peso inicial del filtro

Pf : Peso final del filtro

Vo : Volumen de aire inicial

Vf : Volumen de aire final

A continuación se presenta un cálculo típico para la determinación de los contaminantes evaluados.

### PLOMO

Fecha 28 - 7 - 93

Datos:

$V_o = 634,1 \text{ m}^3$

$V_f = 635,3 \text{ m}^3$

Variación de volumen de aire  $V_f - V_o = 14,6 \text{ m}^3$ .

Presión :  $675,5 \text{ mmHg} = 0,88882 \text{ atm}$ .

Temperatura :  $24^\circ \text{C}$

absorbancia =  $0,02$  (adim)

El volumen se corrige a  $25^\circ \text{C}$  y  $101,3 \text{ KPa}$ , utilizando la fórmula especificada en la variación del método ( 2.3.1).

$$1 \text{ atm} = 1 / 100,15023 \text{ KPa}$$

$$V_{\text{corr}} = 298^\circ \text{C}(89,015 \text{ KPa}) (14,6 \text{ m}^3) / (101,3 \text{ KPa}) (297^\circ \text{C})$$

$$V_{\text{corr}} = 12,87 \text{ m}^3.$$

De la gráfica ( 2.a ), se obtiene el valor de la pendiente de la recta; donde :

$$b = 2,3809 \times 10^{-3} \text{ y el corte con el eje es } a = 1,5714 \times 10^{-3}$$

Utilizando la ecuación de la recta  $y = bx + a$  ;  $x = (y - a) / b \Rightarrow$

$$x = (0,02 - ( 2,3809 \times 10^{-3} )) / 1,5714 \times 10^{-2} = 1,1212 \mu\text{g} / \text{ml}$$

los cuales se transforman a  $\mu\text{g} / \text{m}^3$  utilizando la fórmula respectiva indicada por el método en donde interviene la concentración del metal, el  $V_{\text{corr}}$  y el volumen de reactivo utilizado ( 10 ml ).

$$1,1212 \mu\text{g} / \text{ml} \times 10 \text{ ml} = 11,212 \mu\text{g}$$

$$C = 11,212 \mu\text{g} / 12,87 \text{ m}^3 = 0,871 \mu\text{g} / \text{m}^3, \text{ donde } C \text{ es la concentración en } \mu\text{g}/\text{m}^3$$

DIOXIDO DE AZUFRE

Fecha 2 - 8 -93

Datos:

$$V_o = 634,1 \text{ m}^3$$

$$V_f = 635,3 \text{ m}^3$$

Presión : 675,5 mmHg = 0,88882 atm.

Temperatura : 24 °C

absorbancia = 0,23 (adim)

Para el calculo del volumen corregido, se determina el número de moles en las condiciones reales , utilizando el volumen medido:

$$P.V = n.R.T \Rightarrow n = P.V / R.T , \quad \text{donde } R = 0,082 \text{ (L. atm/ } ^\circ\text{K.mol)}$$

$$n = ( 0,88882 \text{ atm} \times 1,2 \cdot 10^3 \text{ m}^3 ) / 0,082 \text{ (L. atm/ } ^\circ\text{K.mol)} \times 297^\circ\text{C} = 43,79 \text{ mol}$$

$$V_{\text{corr}} = n.R.T / P , \quad V_{\text{corr}} = 43,79 \times 0,082 \times 298 / 1 = 1,07 \text{ m}^3$$

$$b = 0,888 \text{ abs} / \mu\text{g/ml} \text{ ( pendiente de la recta )}$$

$$1 / b = 1,125 \mu\text{g/ml} / \text{abs}$$

$$a = -0,04 \text{ corte con el eje coordenado}$$

volumen analizado = 10 ml

$$y = b x + a \Rightarrow x = ( ( 0,23 + 0,04 ) / 0,8888 ) \times 10 \text{ ml} / 1,07 = 2,84 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

$$C = ( 0,23 \times 0,382 \times 11,25 ) / 1,07 \cdot 10^3 = 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$$