

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
ESCUELA DE QUÍMICA



Trabajo de graduación

Diseño de una trampa de preconcentración criogénica para la adecuación de un sistema de análisis de compuestos orgánicos volátiles en muestras de aire

Presentado por

Carmen María Tovar Ramos

Para optar al grado de

LICENCIADA EN QUÍMICA

Asesores

Dr. Néstor Guillermo Orellana Velado

M. en I. María Emma Bueno López

Ciudad Universitaria, Septiembre de 2008.

AUTORIDADES UNIVERSITARIAS

RECTOR:

MSc. Rufino Antonio Quezada Sánchez

SECRETARIO GENERAL:

Lic. Douglas Vladimir Alfaro Chávez

FISCAL GENERAL:

Dr. René Madecadel Perla Jiménez

DECANO:

PhD. Rafael Antonio Gómez Escoto

DIRECTOR DE LA ESCUELA DE QUIMICA:

Lic. José Alfredo Díaz

Ciudad Universitaria, Septiembre de 2008.

Índice general

<i>Resumen</i>	1
<i>Introducción</i>	3
<i>Capítulo 1 Fundamento teórico</i>	8
1.1 Concepto de VOCs y fotoquímica en la atmósfera.....	8
1.2 Fotoquímica.....	11
1.2.1 Química del ozono y la causa de la división NO _x -VOC.....	12
1.3 Implicaciones a la salud por la exposición a VOCs.....	14
<i>Capítulo 2 Estado actual del estudio</i>	17
2.1 Emisiones vehiculares y sistemas de control	17
2.2 Metodologías de análisis para la determinación de VOCs.....	20
<i>Capítulo 3 Fundamento físico-químico de la trampa de preconcentración criogénica</i>	25
3.1 Presión de vapor, contenido de equilibrio de vapor, evaporación	25
3.1.1 Mecanismo de la vaporización.....	29
3.2 Mecanismo de adsorción.....	32
3.2.1 Adsorción física como fenómeno termodinámico	34
3.2.2 Isotermas de adsorción	37
3.2.3 Selección de adsorbentes.....	38
<i>Capítulo 4 Sistema de determinación de VOCs</i>	44
4.1 Componentes del sistema de determinación de VOCs	44
4.1.1 Equipos para el muestreo	44
4.1.2 Equipos para el análisis.....	45
4.1.2.1 La cromatografía de gases	47
4.1.3 Materiales y reactivos	48
4.2 La trampa de preconcentración criogénica.	48

4.3 Descripción de la trampa de preconcentración criogénica. Etapa I y II.....	51
4.3.1 Etapa I: Adsorción de los analitos en el lecho adsorbente	51
4.3.1.2 Parámetros para la selección de los adsorbentes en la etapa de adsorción ..	52
4.3.2 Etapa II: Desorción de los analitos en el lecho adsorbente	57
<i>Capítulo 5 Conclusiones y recomendaciones</i>	59
5.1 Conclusiones	59
5.2 Recomendaciones.....	61
<i>Referencias bibliograficas</i>	62
<i>GLOSARIO</i>	66

Resumen

Durante la investigación se desarrolló el modelo de una trampa criogénica que cumple con la función de adaptarse a un sistema de análisis de compuestos orgánicos volátiles (en adelante VOCs, por sus siglas en inglés) en muestras de aire. Este sistema estará compuesto por varios módulos entre los cuales están: el módulo de limpieza de los contenedores de muestra, el módulo de acondicionamiento (controladores de humedad, temperatura y presión), el módulo concentrador (trampa de pre concentración criogénica) y el módulo de análisis (cromatografía de gases con aplicaciones diversas). El funcionamiento de todos estos bloques es una sola entidad que deberá poseer la precisión y exactitud, así como la reproducibilidad y representatividad de los datos generados.

Cada investigación en contaminación atmosférica requiere generalmente adaptaciones particulares en los diversos equipos de análisis químico convencionales, de acuerdo a las necesidades, para el caso específico, la trampa es básicamente una adaptación para un sistema cromatográfico y va dirigida a cualificar y cuantificar concentraciones de VOCs a niveles traza y ultra traza en muestras gaseosas, que en una primera fase serán tomadas de fuentes móviles de contaminación del aire como lo son: buses, microbuses, vehículos particulares, motocicletas, aviones, entre otras; y por lo tanto, todos los componentes acá mencionados para el diseño de la misma fueron considerados cuidadosamente a partir de este factor, sin embargo el diseño posee la enorme ventaja de poseer gran versatilidad de poder adaptarse para analizar muestras tomadas de fuentes diferentes a la anterior.

El objetivo final de este trabajo es construir próximamente este dispositivo llamado trampa de pre concentración criogénica basándose en el diseño acá presentado para poder desarrollar el primer sistema de medición de VOCs en El Salvador, de radical importancia dado que no existe un sistema de monitoreo de los mismos en nuestro país; este diseño se desarrolla en una forma sencilla, dado que es un sistema naciente en nuestro país y es importante dejar una base de aprendizaje para el mejoramiento de la técnica de análisis de los VOCs, la automatización por tanto, se sugiere para futuras investigaciones.

Los aspectos considerados en el presente trabajo se organizan de la siguiente manera; primeramente el capítulo I es básicamente el fundamento teórico, donde se hace una somera descripción con respecto a la dinámica fotoquímica de los VOCs en la atmósfera y a las implicaciones a la salud, luego en el capítulo II se habla de los diferentes sistemas utilizados para medir VOCs provenientes de fuentes móviles a nivel mundial, para tener un antecedente de los estudios realizados hasta la actualidad en este aspecto; en el capítulo III se desarrolla una descripción del fundamento físico químico de la trampa, en el capítulo IV se describe el sistema al cual será adaptada y se presenta el diseño de la misma , sus aplicaciones y su funcionamiento en conjunto, y finalmente, en el capítulo V, se hacen conclusiones y recomendaciones para el aprovechamiento del diseño y del sistema, así como para la construcción de este dispositivo.

Introducción

En esta parte se desarrolla una breve descripción de los compuestos a determinar con la trampa de pre concentración criogénica, algunos antecedentes, fuentes de emisión y sus propiedades, para poder comprender la importancia de la determinación de estos contaminantes y el porqué de la metodología seleccionada para tal fin. Luego se hace una breve descripción de la trampa y del sistema analítico.

VOCs

El término VOCs se refiere a compuestos gaseosos orgánicos no metánicos que tienen una presión de vapor entre 0.1 y 380 mm Hg a 25 °C y generalmente un número de átomos de carbono entre dos y doce [1].

Los VOCs se consideran contaminantes atmosféricos por el daño a la salud y al ambiente que estos compuestos pueden causar, debido en gran parte a sus propiedades generales como su volatilidad, carácter no iónico y reducido peso molecular, que los hacen sustancias que pueden ser absorbidas fácilmente por todas las vías en el ser humano, es decir, por inhalación, por ingestión o cutánea, y los cuales en la mayor parte de los casos poseen interacciones entre los mismos en la atmósfera, que pueden ser del tipo aditivas, sinérgicas o antagónicas [2].

Además de este aspecto, cabe mencionar que los VOCs junto con los Óxidos de nitrógeno son considerados los dos principales precursores de la formación de ozono. La relación entre O₃, NO_x y VOC es desarrollada en una compleja fotoquímica no lineal [3].

En El Salvador según el informe emitido por FUSADES y Swiss Contact, durante el año 1998, en promedio cinco de doce meses muestreados superaban el límite permisible de ozono establecido por la OMS, de 60 µg/ m³ donde el valor más alto encontrado es de 97.25 µg/m³ en el mes de febrero[4].

Los compuestos orgánicos volátiles contribuyen de manera diferente a la formación del ozono dependiendo del tipo de especie [5] y son emitidos a la atmósfera por diversas fuentes, que pueden ser clasificadas de acuerdo a la descripción siguiente:

a) Fuentes estacionarias que involucran el uso de combustibles a nivel residencial, comercial o institucional; el manejo y almacenamiento de combustibles; los rellenos sanitarios, incineradores, la quema de residuos urbanos, agrícolas y forestales; el uso de solventes en artes gráficas, limpieza de equipos, lavado en seco, aplicación de plaguicidas; actividades de construcción y otros [6].

b) Fuentes naturales donde los gases son emitidos por la vegetación y los microorganismos del suelo, así como los procesos abióticos derivados de las condiciones normales del planeta. Ejemplo de estas emisiones son las volcánicas, reservorios de gas natural, la quema de biomasa y otros [7].

c) Fuentes móviles tales como los vehículos particulares y los relacionados con transporte de mercancías, transporte de pasajeros, aviones, barcos y locomotoras [8].

En la siguiente figura se puede observar cómo ha variado la emisión de VOCs a la atmósfera entre los años de 1993 y 2008, y se puede ver cómo a pesar que las fuentes móviles de contaminación han disminuido su incidencia en el problema en respecto al tiempo, sin duda alguna debido a la aplicación de las normativas, aun son la fuente que más aporta estos contaminantes a la atmósfera en cerca de 400 toneladas/día.

Emisiones de VOCs por fuente para 1993 y 2008

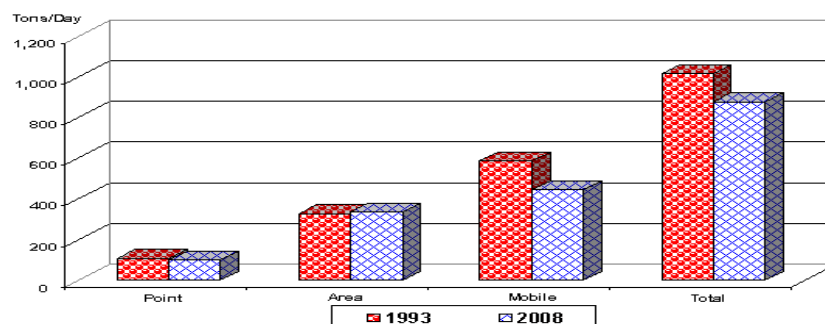


FIGURA 1: Gráfico de la variación en la emisión de VOCs en toneladas/día de acuerdo a las fuentes de emisión, puntuales, por área o móviles entre los años de 1998 y 2008 en los Estados Unidos. Tomado de [29].

A pesar de los factores antes mencionados, la contaminación atmosférica debida a compuestos orgánicos volátiles es un problema al cual se ha dedicado muy poca investigación en El Salvador, sólo hasta el año 2004 se empezaron a realizar sondeos en algunos centros educativos de nivel superior como la Universidad de El Salvador, que por medio de un estudio piloto en el área metropolitana de San Salvador se realizó un muestreo en 16 puntos representativos de la capital a las dieciséis horas del uno de Julio de 2004, y donde las muestras fueron analizadas en los laboratorios de la División de Recursos Ambientales en Tenerife, Islas Canarias, España; en este análisis se aplicó cromatografía de gases y espectrometría de masas a las muestras y se encontraron cantidades alarmantes de algunos hidrocarburos, entre ellos de benceno, un cancerígeno comprobado. Los detalles de este estudio previo se detallan en el documento: “VOCs in the urban atmosphere of San Salvador, El Salvador, C.A” [9] y se resumen a continuación.

Se analizaron 34 especies diferentes de VOCs agrupados en tres categorías: hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados y organohalogenados, y el estudio mostró que las especies más dominantes encontradas fueron: benceno, tolueno, etilbenceno y xileno cuyos valores promedios en la atmósfera urbana de San Salvador fueron: 3.27, 28.7, 1.76 y 2.80 ppb respectivamente. El valor más alto de concentración de benceno fue 11.50 ppb, el cual es mucho más alto que el valor horario límite establecido por la Directiva 2000/69/CE de la Unión Europea, 1.54 ppb.

Los resultados de este muestreo a pesar de no representar un diagnóstico completo de la contaminación por VOCs en El Salvador, son un llamado de atención para hacer notar dos aspectos importantes: en primer lugar que es sumamente preocupante que no existan estudios sobre VOCs en El Salvador, si se toma en cuenta que El Salvador es un país sin ninguna regulación de los combustibles que son emitidos a la atmósfera, y a pesar de que la Ley de Transporte Terrestre en el artículo 101, indica que, desde 1997, “los vehículos que circulan permanentemente en el país instalarán un sistema de control de emisión de gases”, ni ese catalizador está en todos los vehículos ni el control de gases es general, sólo unos pocos. La ley es clara al indicar que todos los vehículos deberían pasar la prueba una vez al año. La realidad, sin embargo es otra. También a los autos importados se les exige a la hora de obtener las placas,

sin embargo es importante recalcar que esta prueba de emisión de gases no mide concentraciones de VOCs en la atmósfera.

En segundo lugar hay que destacar que se carece de la infraestructura de laboratorios y de un sistema eficaz para el estudio de estos compuestos en el país, prueba de ello es que las muestras del estudio preliminar citadas en el párrafo anterior tuvieron que ser llevadas a un laboratorio extranjero para poder ser analizadas de manera adecuada, en este sentido es de tomar en cuenta que sea por negligencia, por desconocimiento, o por carencia de recursos para la adquisición de equipo debido al elevado costo de la tecnología apropiada para la medición de estos contaminantes, se ha retardado el estudio de estos contaminantes.

Para identificar y cuantificar VOCs por medio de cromatografía gaseosa provenientes de emisiones vehiculares y de otras fuentes, donde se incluyen tanto alcanos ligeros, como de más de 5 átomos de carbono, alquenos y aromáticos, entre otras especies, es necesario contar con un sistema de pre-concentración de los contaminantes, ya que los mismos, como se menciona anteriormente, están presentes en el aire a nivel de ppb y ppt y en combinación con otros compuestos que pueden alterar los resultados a obtener, por lo que sin un aditamento de este tipo, sería imposible su determinación.

El diseño de una trampa de pre-concentración criogénica es de utilidad para su aplicación en un sistema de análisis de VOCs que además de un cromatógrafo, incluye bombas de vacío para mantener un flujo constante de la muestra de aire y controladores de flujo másico, capaces de mantener un flujo constante del gas de purga y del gas acarreador; columnas cromatográficas que permitan separar los compuestos de interés y detector(es) apropiados para el subgrupo de VOCs que se desee analizar, así como un sistema de válvulas para distribuir los flujos de la muestra y el gas acarreador, entre otros.

También se necesita de controladores de humedad, con la capacidad de eliminar la misma de la muestra o de los gases de calibración. En conjunto el sistema de análisis será capaz de medir los VOCs a niveles traza.

En los estudios de emisiones de VOCs es importante tomar en cuenta además otros factores como la meteorología y topografía de la zona, y evaluar la posible procedencia de los

compuestos encontrados y poder encausar mejor la técnica que se desee implementar para los primeros estudios.

La importancia de la construcción de esta trampa de pre concentración criogénica es que al instalarla y comprender el funcionamiento en este sistema de análisis se podrá abrir un amplio campo de investigación en lo referente a los VOCs en El Salvador como estudios de especiación y caracterización, perfiles de VOCs, monitoreo, modelos de dispersión, así como el perfeccionamiento de la misma con nuevos materiales a medida que se avanza en las investigaciones, entre otros con el propósito de regular las emisiones a la atmósfera y llevar a cabo la gestión relacionada con la calidad del aire.

A continuación se presentan algunas definiciones interesantes que serán mencionadas a lo largo de este trabajo.

Capítulo 1

Fundamento teórico

1.1 Concepto de VOCs y fotoquímica en la atmósfera

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) incluyen diversas clases de compuestos químicos, con distinto grado de volatilidad y liposolubilidad, utilizados en grandes cantidades en la industria, en el transporte y en el ámbito doméstico [2].

Los compuestos orgánicos volátiles incluyen numerosos disolventes, tanto halogenados como no halogenados, utilizados en múltiples aplicaciones: agentes desengrasantes, pinturas, barnices, lacas, tintas, aerosoles, síntesis química y adhesivos, siendo una aplicación importantísima de estos como combustibles y adhesivos [2].

Varios términos son usados de forma inconsistente e intercambiable para describir diferentes fracciones de material orgánico atmosférico. Definiciones y unidades comunes deben usarse para las concentraciones ambientales, perfiles y promedios de emisión; es por eso que los siguientes términos son definidos y son los recomendados para ser aplicados a futuros proyectos.

Clasificación del material orgánico atmosférico

- * *Compuestos Orgánicos Volátiles (VOC):* VOCs son normalmente definidos como todos los compuestos orgánicos que pueden estar presentes en el aire sin consideración de su reactividad fotoquímica o habilidad de los métodos de medición para cuantificar sus concentraciones. VOCs han sido imprecisamente usados para describir la mayoría de otras categorías como las definidas a continuación.
- * *Hidrocarburos:* Compuestos orgánicos que consisten solamente de átomos de carbono e hidrógeno. Subclases de hidrocarburos incluyen alcanos, alquenos, hidrocarburos aromáticos. Parafinas y olefinas son sinónimos de alcanos y alquenos respectivamente. Ellos comprenden cerca del 70 a 80% del total de los VOCs totales en áreas urbanas. Esta fracción es menos en las muestras de las tardes en relación con las muestras de la mañana debido a las reacciones fotoquímicas y la meteorología del sitio que

convierten hidrocarburos en especies oxidadas como grupos carbonilos y ácidos orgánicos.

- * *Halocarbonos*: Compuestos de carbono conteniendo cloro, flúor y bromo, cuantificados por contenedores de acero inoxidable y cromatografía de gases con detector de captura de electrones (GC-ECD). Cloruro de metilo, metilbromuro, y varios refrigerantes como (Freón 12, Freón 22 SUVA) son los más comúnmente medidos. Estos compuestos tienen largos tiempos de vida media y no son lo suficientemente reactivos como para causar mayores cambios en el ozono troposférico y aerosoles orgánicos secundarios. Los halocarbonos han sido implicados en el agotamiento a largo plazo del ozono estratosférico.

- * *Hidrocarburos diferentes de metano (NMHC)*: también llamados hidrocarburos “livianos”) Van desde un número de dos a once átomos de carbono (C_2 al C_{11}), estos hidrocarburos (livianos) son recolectados en contenedores de acero inoxidable y medidos por cromatografía de gases con detector de ionización por flama (GC-FID) por el método TO-14^a y TO-15 de la EPA (1999 a). Compuestos oxigenados (como aldehídos, cetonas, éteres y alcoholes) son excluidos de la categoría de NMHC.

- * *Hidrocarburo pesados*: Hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre doce y veinte (C_{12} a C_{20}) colectados por sustratos de adsorción de tenax y analizados por desorción térmica y cromatografía de gases con detección de ionización por flama o espectrometría de masas. Estos algunas veces son denominados como compuestos “semi-volátiles” porque aquellos compuestos mayores a quince átomos de carbono (C_{15}) son frecuentemente encontrados tanto en gas como en fases particuladas. La masa de la mayor parte de hidrocarburos totales es medida en la fase gaseosa. El método también mide los hidrocarburos de ocho a once átomos de carbono (C_8 a C_{11}), los cuales pueden ser comparados al ser dispuestas las muestras en canisters para propósitos de aseguramiento de la calidad. Hidrocarburos en el rango de pesos moleculares más bajos pueden no ser cuantificados debido a la menor retención de estos en los cartuchos de tenax.

- * *Carbonilos:* Aldehídos y cetonas, los más comúnmente encontrados son el formaldehído, acetilaldehído, y la acetona. Los carbonilos son operacionalmente definidos como compuestos oxigenados con átomos de carbono entre cuatro y siete (C₄ hasta C₇) medidos por la recolección en 2,4-dinitrofenilhidracina (DPNH) acidificada e impregnada o en cartuchos de silica gel y analizados por cromatografía líquida de alta resolución con detector UV (HPLC/UV) de acuerdo al método TO-11a (USEPA, 1999b). Los datos de estaciones de monitoreo fotoquímico (PAMS) normalmente incluyen solo formaldehído, y acetona.

- * *Compuestos orgánicos diferentes del metano (NMOC).* Son la suma de los picos cuantificables por el método TO-14A de la EPA, incluyendo especies no identificadas pero excluyendo a los halocarbonos o por instrumentos continuos con detección de ionización por flama. Los NMOC medidos podrán ser menores para los laboratorios que emplean manejos de agua. NMOC también se refieren a la suma de NMHC más compuestos carbonilos por el método TO-11.

- * *Gases orgánicos reactivos (ROG):* Gases orgánicos con potencial para reaccionar (tiempo de vida media < 30 días) con el radical hidroxilo y otros químicos, resultando en ozono y aerosoles secundarios orgánicos. Los más reactivos químicos no son necesariamente los más grandes contribuyentes de productos finales no deseables, dado que esto depende de la magnitud de las emisiones como también de su propia reactividad. ROG es comúnmente usado en conexión con datos de inventarios de emisiones.

- * *Gases totales orgánicos (TOG):* Gases orgánicos con o sin alta reactividad con hidroxilo. TOG típicamente incluye ROG más metano y halocarbonos. TOG es comúnmente usado en conexión con datos de inventarios de emisiones [11].

1.2 Fotoquímica

La formación de ozono es debida principalmente a dos clases de precursores emitidos directamente a la atmósfera: los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [3]. La relación entre ellos, ozono, óxidos de nitrógeno y VOCs puede ser descrita por medio de las isopletras de la figura 2, mostradas a continuación:

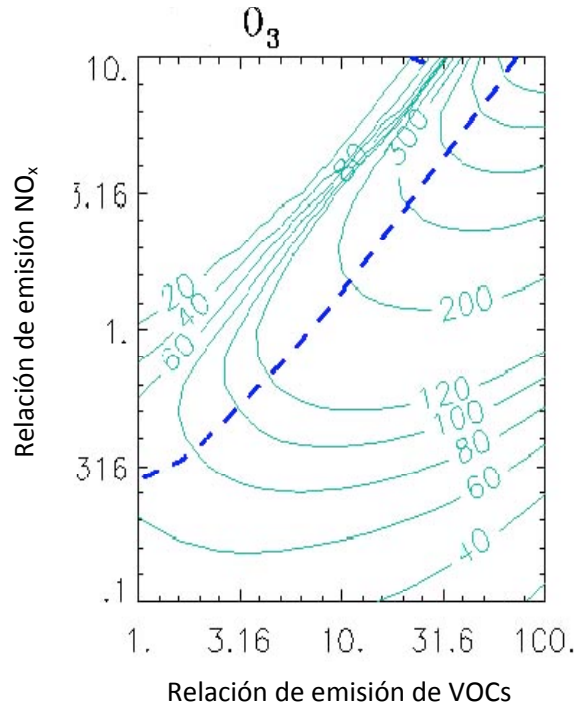


FIGURA 2: Isopletras del Ozono (ppb) como función de la proporción de emisión de NO_x y VOCs (10^{12} molec. cm^{-2} s $^{-1}$). Las isopletras (líneas celestes) representan los cálculos de las condiciones durante las tardes de tres días consecutivos con una proporción de emisión constante, correspondiente a la hora del máximo de emisión de O_3 . Las líneas punteadas azules representan la transición de condiciones sensibles de VOCs a condiciones sensibles de NO_x . Tomado de [3].

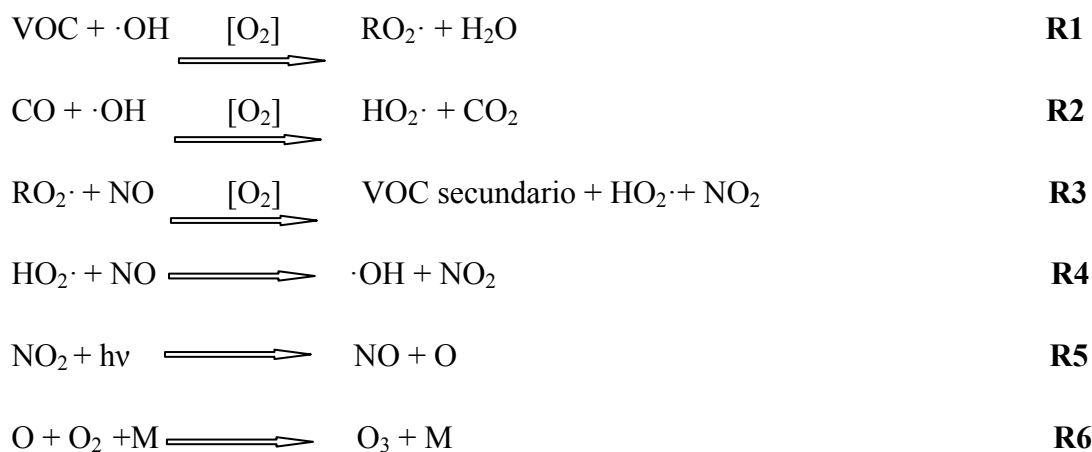
Como se muestra en la figura anterior, es posible identificar dos posibles estados con diferente sensibilidad O_3 - NO_x -VOCs. En el estado de sensibilidad a NO_x (con relativamente baja concentración de NO_x y alta concentración de VOCs), el O_3 se incrementa con el incremento de NO_x y cambia un poco solamente en respuesta al incremento en VOCs. En el estado de saturación de NO_x o sensibilidad de VOCs el estado de O_3 decrece con el incremento

de NO_x y se incrementa con el incremento en VOCs. La línea punteada representa un máximo local de O_3 contra NO_x y VOCs, y separa las líneas de estado de sensibilidad de NO_x y VOCs.

Sin embargo es de aclarar que la sensibilidad O_3 - NO_x -VOCs para localidades y eventos específicos es frecuentemente muy incierta. Generalizaciones acerca de sensibilidad de NO_x contra condiciones de sensibilidad de VOCs son siempre muy aproximadas y sujetas a muchas excepciones de acuerdo a muchos factores como día y horas de los experimentos, tipos de VOCs reaccionantes, topografía del lugar entre otros factores. Las predicciones de sensibilidad de precursores de O_3 son derivadas usualmente de modelos tridimensionales de transporte de química Euleriana [3].

1.2.1 Química del ozono y la causa de la división NO_x -VOC

En una forma muy general podemos decir que la formación de ozono ocurre a través de la siguiente serie de reacciones representadas por R. La secuencia es casi siempre iniciada por la reacción de varios VOCs o CO con el radical $\cdot\text{OH}$ [R1, R2]. Esto es seguido por la conversión de NO a NO_2 (a través de la reacción con los radicales $\text{HO}_2\cdot$ o $\text{RO}_2\cdot$), los cuales también regeneran OH [R3, R4]. NO_2 es fotolizado para generar oxígeno atómico, el cual combinado con O_2 genera O_3 [R5, R6], como se muestra en la serie de reacciones a continuación. [3]



Acá el RO₂ representa cualquiera de un número de cadenas de orgánicos adjuntas a un O₂ (el cual reemplazó un H en la cadena original). Por ejemplo, el propano (C₃H₈) reacciona con OH [R1] para regenerar el siguiente RO₂: C₃H₇O₂. Este reacciona con el NO [R3] para generar C₂H₅CHO (propionaldehído) e H (el cual se combina O₂ para formar HO₂). La razón de la formación de ozono es controlada primeramente por la proporción de la reacción inicial de VOC con OH [3].

Ahora bien, diferentes estudios realizados en Estados Unidos y Europa, revelan que los hidrocarburos contribuyen de manera diferente a la formación de ozono dependiendo del tipo de especie [12]. Un parámetro de medición que indica que tan reactiva es una especie química en cuanto a su contribución a la formación de ozono, tomando como referencia al etileno, se conoce como Reactividad Incremental Máxima (MIR, por sus siglas en inglés) [12]. La siguiente tabla contiene algunos VOCs con los valores de MIR respectivos.

<i>Especie</i>	<i>Concentración ppbC</i>	<i>Reactividad Incremental MIR</i>	<i>Importancia Fotoquímica</i>
Propano	389	6.2	84.1
<i>n</i> -Butano	234	11.7	95.5
Tolueno	136	34.0	161.2
<i>i</i> -Pentano	135	16.2	76.3
<i>i</i> -Butano	133	15.7	72.8
<i>n</i> -Pentano	92	12.1	38.8
Acetileno	112	6.8	26.5
Etileno	83	100.0	289.5
m/p-Xileno	91	99.0	314.0
2 Metilpentano	67	17.7	413.0
<i>n</i> -Hexano	94	11.5	57.7
MTBE	49	8.0	13.7
Benceno	50	5.3	9.2
Etano	46	2.7	4.3
Propileno	26	125.0	113.3
TOTAL VOC	2867		

TABLA 1: Se presenta una lista de los VOCs más abundantes encontrados en la zona metropolitana del Valle de México para el año 2004 con el respectivo parámetro MIR y la importancia fotoquímica para cada especie. Tomado de [12].

En la tabla 1 se muestra una lista del parámetro MIR y su importancia fotoquímica para cada especie, calculada como el producto de la concentración relativa de la especie de interés presente en la mezcla de VOCs y el parámetro MIR. Así por ejemplo, al tolueno que es un disolvente ampliamente utilizado en la industria, le corresponde una reactividad de solo 34 en la escala MIR. Sin embargo, debido a que es el tercer compuesto más abundante en la atmósfera de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMCM) (136 ppbC), su importancia fotoquímica llega a ser de 161.2. Si se considera al propileno como caso extremo, cuya concentración es de 26 ppbC, debido a su reactividad de 125 en la escala MIR su importancia alcanza un valor de 113.3.

Es importante agregar que cuando se requiera evaluar la importancia fotoquímica de los diferentes VOCs, debe tomarse en cuenta tanto la concentración como el potencial de formación de ozono [12].

En lo referente al comportamiento de los VOCs en la atmósfera, un estudio realizado recientemente en la ciudad de México, explica que durante el día las emisiones de estos compuestos varían en general de acuerdo al siguiente perfil: los máximos se presentan por la mañana, esto asociado con el tráfico vehicular además de otros factores atmosféricos; a medio día se encontraron los valores de concentración mínimos debido a la disminución de las emisiones y la participación de estos compuestos en las reacciones fotoquímicas que dan lugar a la formación de oxidantes como el ozono. Finalmente, durante la tarde se presentó un aumento gradual de las concentraciones de VOCs en la atmósfera [10].

1.2 Implicaciones a la salud por la exposición a VOCs

Muchos VOCs son compuestos tóxicos y/o carcinógenos. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) utilizando su metodología de evaluación de riesgos, ha estimado que el formaldehído y el 1,3-butadieno representan el 70% del total de riesgo carcinogénico, el otro 30% se reparte entre el benceno, tricloroetileno, tetracloroetileno y diclorometano. En la última revisión de los criterios de calidad del aire para Europa publicada por la OMS, se han seleccionado los compuestos a incluir o actualizar desde la revisión anterior (1987) basándose en los criterios siguientes: (a) el compuesto (o mezcla) plantea problemas extensos en términos de fuentes de exposición; (b) el potencial de exposición personal es grande; (c) han surgido nuevos datos sobre impactos sanitarios o ambientales; (d) se

ha hecho factible la medida desde la última evaluación (1987); y hay evidencias de tendencias positivas en las concentraciones en aire ambiente. Entre los compuestos seleccionados están los siguientes VOCs: acrilonitrilo, benceno, 1,3-butadieno, 1,2-dicloroetano, diclorometano, formaldehído, estireno, tetracloroetileno, tolueno, tricloroetileno y cloruro de vinilo. De ellos, sólo el benceno se ha incluido hasta la fecha en la lista de contaminantes con límites de calidad del aire para toda la Unión Europea [13].

Un ejemplo claro del efecto negativo que pueden tener los VOCs sobre la salud humana lo constituye el 1,2-dicloroetileno cuyos vapores al ser inhalados de forma aguda provocan efectos depresores en el sistema nervioso central, y la exposición prolongada a concentraciones elevadas de dichos vapores provoca neuropatías irreversibles [2].

El benceno se ha demostrado que causa cáncer en los animales y los seres humanos, y, por tanto, se encuentra actualmente clasificado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (U.S EPA), la American Conference of Governmental (ACGIH, por sus siglas en inglés), y la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer (IARC) como carcinógeno humano [27].

Hay pruebas de que los seres humanos (en particular los niños) que viven cerca de calles muy utilizadas por los automovilistas o cerca de carreteras pueden estar en riesgo de desarrollar cáncer, como la leucemia. Se acepta por tanto, que el benceno es un carcinógeno genotóxico [27].

Las emisiones de vehículos tanto por fuentes evaporativas como por los escapes de los vehículos contribuyen grandemente a los niveles urbanos de VOCs en la atmósfera. Los VOCs que ascienden rápidamente como resultado de la evaporación de la gasolina (n-butanos, i-butanos y pentanos) están correlacionados cercanamente con los VOCs de emisiones de escapes de los vehículos (acetileno, propileno, benceno y 1,3-butadieno), mientras que los niveles de benceno se ha encontrado que están grandemente relacionados con el CO, el cual es un marcador de las emisiones de escapes vehiculares [28].

En este sentido, si bien la toxicología de muchos compuestos orgánicos volátiles es relativamente bien entendida cuando se consideran VOCs individualmente o en mezclas muy simples, muy poco se sabe sobre los efectos tóxicos de mezclas complejas. Es de mucho interés

conocer las interacciones entre diversos VOCs, ya que se sabe de importantes factores de riesgo para la salud, para el análisis de mezclas complejas de compuestos orgánicos volátiles cada vez a niveles más bajos.

En los últimos años se han llevado a cabo numerosas investigaciones para elucidar el mecanismo de interacción de los VOCs, que en muchas ocasiones tiene su origen en la inducción o inhibición de la actividad enzimática responsable del metabolismo de uno de ellos por parte de otro u otros. Por ejemplo, la exposición a etanol, acetona y compuestos orgánicos policíclicos posee un fuerte efecto inductor del sistema enzimático del citocromoP-450, por lo que la coexposición o exposición previa a alguno de estos compuestos puede potenciar los efectos tóxicos de otros, como el tetracloruro de carbono, cuya toxicidad obedece a un metabolito producido por acción de la misma enzima [2].

En los EE.UU. el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés), el Instituto Nacional de Salud Ambiental Ciencia (NIEHS, por sus siglas en inglés), y el Instituto de Efectos en la Salud (IES), por ejemplo, fomentan la investigación en esta difícil área sobre efectos de las bajas dosis y de mezclas complejas. La toma de muestras y métodos de análisis son fundamentales para este esfuerzo [28].

Capítulo 2

Estado actual del estudio

2.1 Emisiones vehiculares y sistemas de control

Las emisiones de vehículos deterioran la calidad el aire y afectan directamente el delicado balance de la atmósfera de la tierra [14].

El poder de movimiento de un vehículo viene de la quema del combustible en un motor. Las emisiones de gasolina son originadas por la combustión de los productos (emisiones de los escapes), por la evaporación de los combustibles (emisiones evaporativas), y pérdidas durante el llenado de los tanques. En vehículos recientes estos tres tipos de emisiones son aproximadamente iguales en términos de su contribución a la calidad del aire. Los vehículos diesel, por otro lado, emiten la gran mayoría de su contaminación en forma de emisiones de escape [14].

El proceso de combustión

La gasolina y el diesel son mezclas de hidrocarburos, es decir sustancias compuestas de átomos de carbono e hidrógeno. En un motor ideal, la combustión es completa, es decir, en la cual el oxígeno del aire se combina con el hidrogeno y carbono de los combustibles para formar agua y dióxido de carbono.

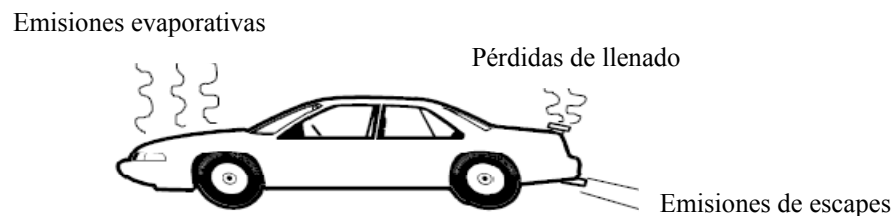


FIGURA 3: Describe las diferentes fuentes de emisión de productos de combustión. Tomado de [14].

Sin embargo, el proceso de combustión no es perfecto, dando como resultado varios tipos de contaminantes, entre los cuales están los aldehídos, el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno, partículas, tóxicos y VOCs [14].

La gasolina se evapora debido a las altas temperaturas propias de un ambiente cálido, causando un incremento en la presión en el depósito de gasolina dentro del sistema del vehículo. En algunos países sobre todo de Europa, se incorporan contenedores de acero conteniendo carbón en los sistemas de combustión interna para capturar los vapores de la gasolina, pero el contenedor con carbón no puede manejar las grandes cantidades de vapor que se generan en algunas situaciones y por otro lado, el sistema de combustible automáticamente ventila los excesos de vapor (por ejemplo, a través de una válvula construida dentro de la tapa del combustible) para prevenir un incremento en la presión que sea inseguro. Hay varias clasificaciones hechas por especialistas para los tipos de evaporaciones provenientes de vehículos de gasolina: diurnas, pérdidas en la corrida de vehículo, durante el calentamiento y durante el proceso de llenado. (Los vehículos a base de diesel no provocan emisiones evaporativas significativas porque el combustible diesel se vaporiza mucho menos rápido que la gasolina) [14].

Entre los sistemas de control aplicados específicamente para medir VOCs en emisiones de vehículos de combustión interna, se encuentran el utilizado por el proyecto Europeo desarrollado en el año 2004 denominado *evaluación y la fiabilidad de los modelos de transporte de emisión y sistemas de inventario (Artemis, por sus siglas en inglés)*, en donde se toma la muestra por medio de tubos absorbentes colocados en el escape de los vehículos, los cuales son seleccionados y preparados según los compuestos que deseen ser atrapados, por ejemplo, para capturar aldehídos y cetonas se utiliza un cartucho preparado con Dinitro fenil hidracina (NDPH), y para cada vehículo y cada ciclo de manejo, los cartuchos son utilizados solamente una vez. Luego, los cartuchos con las muestras son llevados a un laboratorio especializado donde se determinan los compuestos con diferentes técnicas analíticas, para el caso de los VOCs, se utiliza primero un sistema de desorción térmica y pre concentración, para luego cuantificarlos por medio de cromatografía de gases de alto desempeño y diferentes detectores. Para este método ellos diseñaron un dispositivo llamado banco con toma de muestra con volumen constante (CVS, por sus siglas en inglés) que presenta la ventaja de reflejar la dilución natural y la refrigeración de los gases de escape ya que trabaja en el tubo de escape y utiliza un tubo de dilución con una serie de adsorbentes como Carbotrap and Carbosieve para atrapar los VOCs y elimina el problema de la condensación de agua durante el muestreo [15].

Otro tipo de tecnología empleada recientemente en la caracterización de emisiones de vehículos son los laboratorios móviles, estos tienen la ventaja de que los resultados indican que la técnica es capaz de diferenciar entre las categorías de vehículos y tipo de combustible en condiciones en el mundo real de conducción [16].

Esto se logra porque en un laboratorio móvil se pueden aplicar diferentes tecnologías y tomar datos en tiempo real, ejemplo de ello es la aplicación de este sistema durante la campaña MCMA realizada en el año 2003 en la ciudad de México. El laboratorio móvil en esa ocasión contaba con los siguientes equipos: Espectrómetro infrarrojo láser de Absorción Diferencial (TILDAS) para medir determinados gases contaminantes como por ejemplo: NO, NO₂, NH₃, un espectrómetro de masas de reacción de transferencia de protones (PTR-MS) para la medición seleccionados compuestos orgánicos volátiles (VOCs), un detector comercial quimioluminiscente modificado para una rápida respuesta para determinar NO / NO_y de las mediciones, y un instrumento de infrarrojo no dispersivo (NDIR) para mediciones de CO₂. Otros instrumentos incluidos a bordo del laboratorio móvil fueron un Sistema de Posicionamiento Global (GPS), un anemómetro sónico adjunto cerca de la toma de muestras de laboratorio y una cámara de vídeo utilizado para obtener el objetivo de información de vehículo. En el laboratorio móvil la velocidad y la aceleración fueron medidas y registradas continuamente durante el experimento, junto con la atmósfera local, incluyendo parámetros como la presión, temperatura y humedad relativa [16].

La técnica de muestreo consiste en perseguir los vehículos para capturar la variabilidad de las plumas turbulentas de los gases de escape que se diluye con rapidez en el aire circundante, esto se logra por medio de un puerto de muestreo localizado en el lado del conductor en la parte frontal del laboratorio móvil [16].

Existen otras técnicas para capturar una muestra de aire ambiente para muestreos intensivos de campo, como por ejemplo usando colectores de acero inoxidable que permiten transportar fácilmente la muestra de un lugar a otro y los cuales pueden ser limpiados por medio de ciclos de humidificación y con N₂, para ser reutilizados. Este método es ampliamente utilizado en la actualidad en numerosas campañas de investigación, así como en diferentes monitoreos continuos en diversos países del mundo, como Taiwán [17].

Una vez la muestra se toma por este método, se lleva al laboratorio de análisis, donde se analiza por diferentes métodos, dependiendo del tipo de VOCs que se tenga por objeto analizar, por ejemplo, si se trata de MTBE (metil-ter butil-éter) y VOCs entre dos y diez átomos de carbono (C₂-C₁₀) se puede utilizar cromatografía de gases con espectrometría de masas y detector de ionización por flama (GC/MS/FID) [17]; así también se pueden utilizar diferentes columnas cromatográficas tanto en tamaño como en composición para obtener los análisis deseados, todo depende del criterio del analista a la hora de plantear soluciones a cada experimento.

2.2 Metodologías de análisis para la determinación de VOCs

La medición de VOCs es un proceso bastante complejo, cuyo objetivo principal es la determinación cualitativa y cuantitativa de estos compuestos en forma individual.

En este sentido, inicialmente el muestreo de VOCs en aire tanto en Estados Unidos como en Europa se ha basado en el uso de los adsorbentes como el carbón activado y Tenax, metodología que perdura hasta la actualidad sobretodo en Europa. Dichos adsorbentes son utilizados en el campo, donde los VOCs son recolectados y luego la muestra es procesada en el laboratorio usando ya sea desorción por solventes o por desorción térmica. En el caso de esta última, es a veces necesario agregar el paso intermedio de la pre-concentración criogénica en orden de mejorar la separación cromatográfica [28].

Para el caso de los Estados Unidos, los métodos utilizados para el monitoreo de VOCs en aire ambiente por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés), uno de los organismos con mayor experiencia al respecto, han sido identificados como TO (Toxic Organic). Actualmente existen 17 documentos que describen los procedimientos de muestreo y análisis de compuestos orgánicos tóxicos en la atmósfera, estos se describen brevemente a continuación:

MÉTODO	TÉCNICA UTILIZADA	TIPO DE COMPUESTOS
TO-1	Adsorción en TENAX y análisis por cromatografía de gases (CG) con espectrometría de masas	Volátiles orgánicos con puntos de ebullición entre 80°C y 200°C
TO-2	Adsorción en carbón y análisis por CG con espectrometría de masas	Volátiles orgánicos con puntos de ebullición entre -15°C y 120°C
TO-3	Trampa criogénica y análisis por con detector por ionización con flama o captura de electrones	Volátiles orgánicos con puntos de ebullición entre -10°C y 200°C
TO-4	Muestreo de altos volúmenes y análisis por CG con detector de captura de electrones	Plaguicidas organoclorados y PCBs
TO-5	Muestreo con burbujeador (dinitrofenil-hidrazina) y análisis por cromatografía líquida de alta resolución y detector ultravioleta	Aldehídos y cetonas
TO-6	Aanálisis por cromatografía líquida de alta resolución	Fosgeno
TO-7	Adsorción en termosorb/N	N-Nitrosodimetilamina
TO-8	Muestreo con burbujeador y análisis por cromatografía líquida de alta resolución	Cresol/Fenol
TO-9A	Muestreo de altos volúmenes y análisis por cromatografía de gases de alta resolución con espectrometría de masas de alta resolución	Dioxinas y Furanos
TO-10 ^a	Muestreo de altos volúmenes y análisis por CG con detector de captura de electrones	Plaguicidas
TO-11 ^a	Adsorción en cartucho y análisis por cromatografía líquida de alta resolución	Formaldehido
TO-12	Preconcentración criogénica y análisis por CG	Compuestos orgánicos No-metano
TO-13 ^a	Adsorción en espuma de poliuretano y resina XAD-2 y análisis por CG o cromatografía líquida de alta resolución	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
TO-14 ^a	Muestreo con canisters y análisis por CG con detectores variables o espectrometría de masas. Trampa criogénica.	Compuestos orgánicos volátiles (VOCs)
TO-15	Muestreo con canisters y análisis por CG. Trampa multiadsorbente.	VOCs
TO-16	Monitoreo de trayectoria abierta por Infrarrojo y Transformada de Fourier	VOCs
TO-17	Muestreo con tubos adsorbentes y análisis por CG	VOCs

TABLA 2: Métodos EPA para el muestreo y análisis de compuestos orgánicos tóxicos en la atmósfera (USEPA, 1999).

En recientes años, la relación entre las concentraciones en el ambiente de compuestos orgánicos precursores y las concentraciones de ozono ha sido descrita por una variedad de modelos de dispersión fotoquímicos. La más importante aplicación de estos modelos es determinar el grado de control de compuestos orgánicos precursores necesario en las áreas urbanas para lograr alcanzar los estándares de calidad de aire para el ozono.

Los más elaborados modelos teóricos generalmente requieren detallar los datos de las especies orgánicas obtenidos por análisis multicomponente por cromatografía de gases. La modelización empírica cinética de aproximación (EKMA, por sus siglas en inglés), de hecho, requiere solamente los datos de concentración de compuestos orgánicos diferentes al metano (NMOC), específicamente, el promedio de concentraciones de NMOC de 6:00 a.m. a 9 a.m. diario en la localización de muestreo. El uso de datos de concentración total de NMOC en el EKMA reduce sustancialmente el costo y la complejidad del muestreo y del sistema de análisis por no requerir identificación cualitativa y cuantitativa de las especies [18].

El método TO-1, “Método para la determinación de compuestos orgánicos volátiles en aire usando adsorción sobre tenax y cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC/MS)”, emplea una recopilación de ciertos compuestos orgánicos volátiles en tenax, con el subsiguiente análisis por desorción térmica/preconcentración criogénica e identificación por GC/MS. El método TO-12 combina el mismo tipo de técnica de preconcentración criogénica usada en el método TO-1 por su alta sensibilidad, con el detector de ionización por flama (FID) del GC para mediciones totales de NMOC, sin la utilización de columnas cromatográficas [18].

En un detector de ionización por flama, la muestra es inyectada en una llama rica en hidrógeno donde los compuestos orgánicos son quemados produciendo ionización de fragmentos moleculares. El resultado es que los iones fragmentados son recolectados y detectados. El FID es casi un detector universal. De cualquier manera, la respuesta del detector varía con las especies (grupos funcionales) de los compuestos orgánicos en una atmósfera de oxígeno. Por esta razón, este método emplea helio o argón como gas acarreador [18].

El método puede ser usado tanto de forma directa, en mediciones in-situ de las muestras de aire, como (más comúnmente) para el análisis de muestras recolectadas en contenedores de acero inoxidable tratados especialmente. Los modelos EKMA generalmente requieren un muestreo

integrado de 3 horas de mediciones de NMOC en el período de 6 a.m. a 9 a.m. y son usados por agencias estatales o locales en muchos países para preparar Planes de Implementación Estatales (SIPs, por sus siglas en inglés) en el control de los niveles de ozono para lograr el cumplimiento con los estándares de calidad nacionales para aire (NAAQS, por sus siglas en inglés). Para mediciones de aire directas, in-situ, el analista debe presentarse durante un período de 6 a.m. a 9 a.m., y repetir mediciones (aproximadamente seis por hora) que deberán ser tomadas para obtener el promedio de concentraciones de NMOC. El uso de muestreo en recipientes de acero inoxidable permite recolectar muestras de aire en un período arriba de 6 a.m. a 9 a.m. por métodos automatizados de muestreo. Este método ha incorporado ambas aproximaciones de muestreo [18].

El análisis de este tipo requiere desplazar una parte de volumen fijo de la muestra de aire a una velocidad de flujo baja a través de una trampa conteniendo perlas de vidrio, y que es enfriada a aproximadamente $-186\text{ }^{\circ}\text{C}$ con argón líquido u otro criogénico. La trampa criogénica recolecta y concentra simultáneamente los NMOC (ya sea por la vía de la condensación o de la adsorción) mientras que el metano, nitrógeno, oxígeno, etc., pasan a través de la trampa sin ser retenidos [18].

Este mismo principio es el que se utilizará para el diseño de esta trampa de preconcentración criogénica, con la diferencia de que en este caso, no será construida con perlas de vidrio, sino con los adsorbentes adecuados que permitan atrapar un mayor número de especies químicas en un solo análisis, y por lo tanto utilizará el principio de adsorción que se describirá más adelante.

De esta forma existen en la actualidad diferentes técnicas para el estudio de los VOCs, donde la elección de una tecnología en particular dependerá de muchos criterios, entre los cuales se menciona: el tipo de contaminantes a estudiar (sus características químicas principalmente), la frecuencia de emisión, la temperatura y humedad y la eficiencia de depuración necesaria [22].

En el caso del estudio de VOCs, la razón por la cual se elige como técnica de análisis a la cromatografía de gases, es porque permite el estudio de un amplio grupo de compuestos y la facilidad que brinda esta técnica de separar cada especie de la otra, basándose en las características fisicoquímicas de los compuestos.

Sin embargo la cromatografía de gases por sí misma presenta la dificultad de no poder medir cantidades tan pequeñas de contaminantes, ya que los VOCs se encuentran normalmente en la atmósfera a nivel de partes por billón (ppb) y partes por trillón (ppt), y es por esta razón que se necesita un mecanismo adicional que permita concentrar una muestra tomada, previo su paso por el detector, además purgar la misma de todas aquellas sustancias que no sean de interés para el análisis que están presentes de manera normal en el aire (metano, oxígeno, nitrógeno, humedad y otros) y que podrían alterar los resultados.

Esta es la función de una trampa de preconcentración criogénica, lograr concentrar y depurar una cantidad suficiente de VOCs que pueda ser determinada por un cromatógrafo de gases convencional, con los detectores específicos o no específicos según se requiera, y es la razón por la cual resulta tan importante el diseño de un mecanismo de este tipo.

El sistema es calibrado dinámicamente por tanto, el volumen de muestra que pasa a través de la trampa no tiene que ser medido cuantitativamente, pero si debe ser repetible de forma precisa entre la calibración y las fases de análisis.

Capítulo 3

Fundamento físico-químico de la trampa de pre concentración criogénica

La trampa de pre concentración criogénica desarrollada en este trabajo, concreta su funcionamiento en dos fases: en primer lugar, los componentes en la muestra son concentrados por medio de enfriamiento y atrapados por medio de un mecanismo de adsorción, procesos que en su conjunto logran a su vez, separar los VOCs de aquellas sustancias que no son de interés para el análisis como el oxígeno, nitrógeno y metano. En una segunda fase (desorción), por medio de un aumento en la temperatura de la trampa, los compuestos atrapados, salen de la misma en una concentración adecuada para poder ser detectados y purgados de las interferencias antes mencionadas hacia el detector.

Antes de pasar a la descripción específica de los elementos de construcción de la trampa, es importante destacar algunos conceptos físico-químicos que fundamentan el desarrollo de la misma y los cuales se desarrollan en este capítulo.

3.1 Presión de vapor, contenido de equilibrio de vapor, evaporación

La trampa criogénica propuesta basa su principio de operación desde el punto de vista físico en las presiones de vapor de los VOCs a analizar, dado que las presiones de vapor de las sustancias son dependientes de la temperatura como se describirá más adelante. Se trata de un dispositivo el cual funcionará de acuerdo a cambios extremos en la temperatura y al cual llegan las muestras, luego de ser extraídas de los contenedores.

Por lo tanto, para comprender cuáles productos químicos son volátiles (se evaporan a razones significativas), debe de considerarse el concepto de *presión de vapor: esto es la presión de un fluido a una temperatura dada que mantiene a dicho fluido en "equilibrio termodinámico"*. A presiones mayores a la presión de saturación o presión de vapor (a una temperatura dada) se tiene líquido y a presiones menores a la presión de vapor (a una temperatura dada) se tiene vapor. En la figura 4 se muestran las presiones de vapor, como función de la temperatura, para diversos compuestos. Considérese en primer lugar la recta para el agua a 212 °F, su *punto normal de ebullición* (NBP, *por sus siglas en inglés*), el agua tiene una presión de 14.696 psi. El punto normal (atmosférico) de ebullición es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la

presión atmosférica y el líquido se convierte en vapor mediante la vigorosa formación de burbujas que se conoce como ebullición. A la temperatura ambiente ($68\text{ }^{\circ}\text{F}=20^{\circ}\text{C}$), la presión de vapor del agua es de 0.339 psi. A esta temperatura, el agua no hierve. Pero se evapora si el aire circundante no está saturado. En la figura 4 no se pueden leer con facilidad hasta tres cifras significativas; los valores antes dados provienen de tablas más extensas de la presión de vapor del agua. Pero, si se pudieran leer en la figura 4 hasta tres cifras significativas (y se trazara a la perfección), esos son los valores que se leerían.

En la figura 4 también se ve que sustancias como el etano, propano y n-butano (C_2H_6 , C_3H_8 y C_4H_{10}), a la temperatura ambiente, tienen presiones de vapor superiores a la atmosférica. Estos productos deben conservarse en recipientes cerrados y a presión o, de inmediato, hervirían a la temperatura ambiente. A la derecha de la figura se ve, por extrapolación, que el mercurio tiene una presión de vapor muy baja a la temperatura ambiente (alrededor de 10^{-6} atm), de modo que se evapora con lentitud.

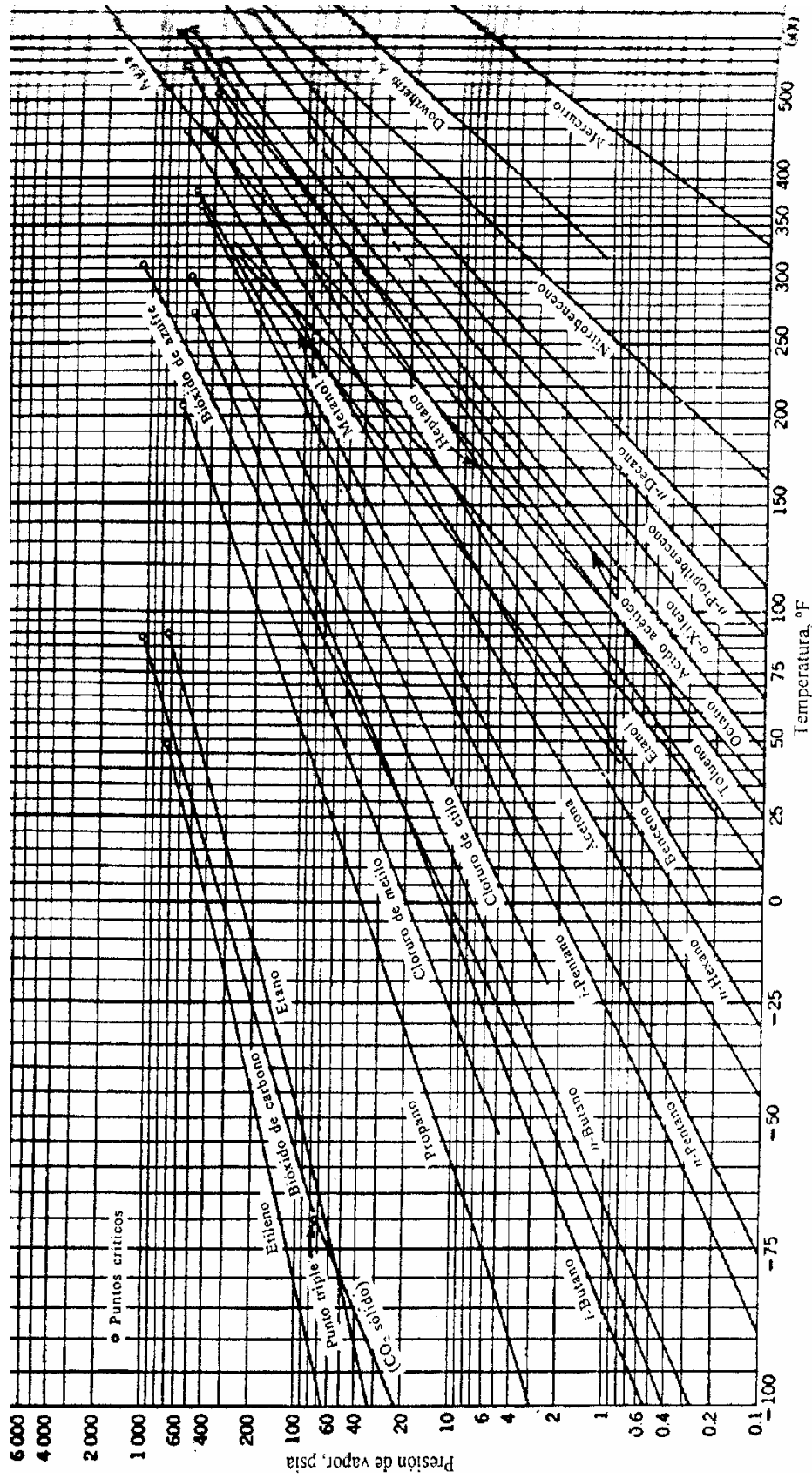


FIGURA 4: presiones de vapor de 27 compuestos como función de la temperatura. Tomado de G.G Brown y otros, Unit Operations, Wiley, Nueva York.

En la tabla 3 se resume el comportamiento de las sustancias volátiles respecto a la vaporización.

<i>Presión de vapor p</i>	<i>Comportamiento en un recipiente abierto a la atmósfera</i>	<i>Comportamiento en un recipiente cerrado, sin desfogue</i>	<i>Comportamiento en un recipiente cerrado, con desfogue</i>
$p > P_{atm}$	Hierve con vigor, se enfría a medida que hierve, hasta que el enfriamiento es suficiente como para tener $p = P_{atm}$	Presión interna en el recipiente $= p$	Hierve con vigor, expeliendo vapor por el desfogue del recipiente
$p = P_{atm}$	Hierve, dependiendo la razón de ebullición de la razón de entrada de calor	Presión interna en el recipiente $< P_{atm}$	Hierve, dependiendo la razón de ebullición de la razón de entrada de calor y se expele vapor por el desfogue del recipiente.
$P < P_{atm}$	Se evapora con lentitud hacia el aire	Presión interna en el recipiente $< P_{atm}$, a menos que esté presente algún otro gas. Puede conducir a aplastamiento del recipiente por vacío.	En su mayor parte, el espacio de vapor en el recipiente es aire saturado con vapor

TABLA 3: Comportamiento de los líquidos volátiles como función de su presión de vapor p y la P_{atm} . Tomado de [19].

En un recipiente cerrado, un líquido llegará al equilibrio de fases con el vapor arriba de él. Si es un líquido puro, entonces, como se hace ver en la tabla 3, la presión dentro del recipiente será la presión de vapor del líquido y ese vapor tendrá la misma composición química de éste. Si el recipiente también contiene un gas como el aire, entonces, en el equilibrio, ese aire se saturará con el vapor evaporado del líquido. Para las presiones bajas que interesan en el control de la contaminación del aire, sólo se cometerán errores pequeños si se supone que la mezcla de vapores se comporta como un gas perfecto y que se puede estimar, como una aproximación útil, el contenido de líquido volátil en la mezcla de vapores mediante la Ley de Raoult [19].

Se puede demostrar, además, con base en la termodinámica que, a presiones bajas, la presión de vapor de todos los componentes puros se representan con exactitud aceptable (pero no perfecta) por medio de la ecuación de Clausius-Clapeyron,

$$\mathbf{Log P = A - \frac{B}{T}}$$

En donde A y B son constantes que se determinan por experimentación para cada compuesto químico por separado. Si esto fuera exactamente verdadero para todas las presiones, entonces los datos de la presión de vapor para cualquier compuesto formarían una recta en una gráfica de log p contra 1/T. Esto es cierto de manera aproximada, incluso a presiones de millares de psi. Sin embargo, a menudo los datos experimentales se pueden representar con mayor exactitud por medio de la ecuación de Antoine,

$$\mathbf{Log p = A - \frac{B}{(T - C)}}$$

En la que A, B y C son constantes por completo empíricas, determinadas a través de datos experimentales. Se utilizan ecuaciones incluso más complejas para la presión de vapor para construir tablas de propiedades termodinámicas. Se han publicado valores de las constantes de la ecuación de Antoine, para diversas sustancias.

3.1.1 Mecanismo de la vaporización

Se establece un equilibrio dinámico, cuando el número de moléculas que se escapan del líquido sea igual (en valor medio) al número de moléculas que se incorporan al mismo. Decimos

entonces, que tenemos vapor saturado a la temperatura T y la presión parcial que ejercen las moléculas de vapor a esta temperatura se denomina presión de vapor P_v .

La presión de vapor de una sustancia depende solamente de la temperatura y no del volumen; esto es, un recipiente que contiene líquido y vapor en equilibrio a una temperatura fija, la presión es independiente de las cantidades relativas de líquido y de vapor presentes.

La temperatura de ebullición es aquella para la cual, la presión de vapor es igual a la presión exterior. La presión de vapor del agua es igual a una atmósfera a la temperatura de 100°C

Si consideramos que la función de distribución de Boltzmann se aplica al mecanismo de la evaporación

$$n_v = n_l \exp\left(\frac{-L_l}{RT}\right)$$

donde n_v y n_l son el número de moles en la unidad de volumen en el vapor y en el líquido, respectivamente a la temperatura absoluta T , y L_l es el valor medio por mol de sustancia de la diferencia entre la energía potencial de las moléculas en su fase de vapor y en su fase líquida.

Esta ecuación nos dice que n_v y por tanto, la presión de vapor P_v , se incrementan rápidamente con la temperatura absoluta T .

Derivando esta ecuación respecto de T , suponiendo que n_l es independiente de T .

$$\frac{d(\ln n_v)}{dT} = \frac{L_l}{RT^2}$$

Si el vapor se comporta como un gas ideal $P_v = n_v RT$ o bien, $\ln n_v = \ln P_v - \ln(RT)$

Derivando esta expresión respecto de T

$$\frac{d(\ln n_v)}{dT} = \frac{d(\ln P_v)}{dT} - \frac{1}{T}$$

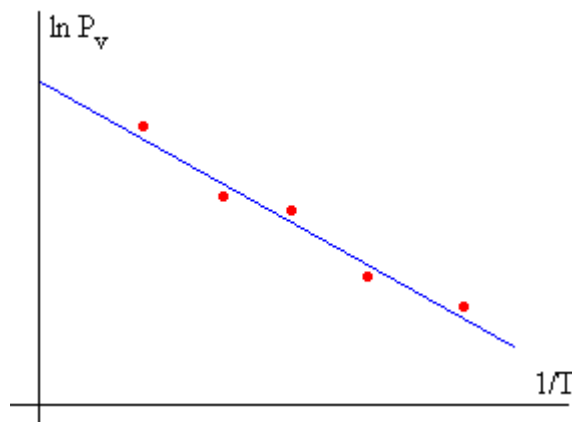
O bien,

$$\frac{d(\ln P_v)}{dT} = \frac{L_v + RT}{RT^2} = \frac{L}{RT^2}$$

Esta es una de las formas de la famosa ecuación de Clausius-Clapeyron que proporciona la pendiente de la curva, en el diagrama P-T (figura al principio de esta sección), de coexistencia de las fases líquida y de vapor en equilibrio.

El calor latente L varía con la temperatura T , pero podemos suponerlo constante en un intervalo dado de temperaturas. Integrando la ecuación diferencial, obtenemos

$$\ln P_v = -\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C$$



De este modo, haciendo una representación gráfica de $\ln P_v$ en función de la inversa de la temperatura T , y aplicando el procedimiento de los mínimos cuadrados, la pendiente de la curva nos proporciona el valor medio del calor latente de vaporización L en un intervalo dado de temperaturas.

Ahora, se puede decir como regla aproximada, que los VOCs son aquellos gases o líquidos orgánicos cuyas presiones de vapor a las temperaturas ambientes son mayores que alrededor 0.01 psi y cuyos puntos de ebullición atmosférica son hasta más o menos 500 °F (260° C); lo cual implica la mayor parte de los compuestos orgánicos con menos de alrededor 12 átomos de carbono. Los materiales con puntos de ebullición más altos se evaporan con bastante lentitud

hacia la atmósfera, a menos que se calienten y, por consiguiente, es menos probable que se conviertan en parte de los problemas referentes a los VOCs.

Lo antes mencionado sirve como base para saber que la temperatura es una variable a controlar en la trampa de pre concentración, como factor de separación de los VOCs en relación a sus presiones de vapor; pero para aplicar todo este mecanismo de variación de temperatura controlado, existen además otras variables que deben existir en la trampa en las condiciones debidas, entre ellas, un lecho donde reposen estos compuestos, y dado que son gaseosos debe ser un adsorbente que permita el atrapamiento, más no la interacción de los compuestos con el mismo, ni entre ellos, es decir, que durante el procedimiento todas las sustancias conserven su naturaleza química. A continuación se detallan algunos conceptos generales en este aspecto.

3.2 Mecanismo de adsorción

Cualquier gas, vapor, líquido o soluto se puede adherir a una superficie sólida porosa a temperatura ambiente o menor (30 a 0°C).

En este sentido, se suele utilizar el término adsorbente para referirse al sólido, adsorbtivo para el gas o vapor sin adsorber en la superficie del adsorbente, y adsorbato para el gas o vapor adsorbido superficialmente [25]. Sin embargo, dado que los términos adsorbato y adsorbtivo se usan indistintamente en la bibliografía, por lo que en este trabajo se usará el término adsorbato para ambos.

La estructura del adsorbente es cristalina y las fuerzas de valencia que unen los átomos del enrejado están fuera del equilibrio en su superficie. Las moléculas del adsorbato son así atraídas a la superficie exterior y también a la interior a través de una amplia red de canales extremadamente finos y poros submicroscópicos. Éstas y la facilidad de manipulación son las características que hacen que estos sólidos sean preferidos para recolectar muestras de aire [21].

Técnicamente la adsorción se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen. Los tipos de adsorción que existen son:

- i. Fisorción: la especie adsorbida (fisorbida) conserva su naturaleza química

- ii. Quimisorción: la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.

El mismo tipo de fuerzas que causa la condensación está involucrado en la adsorción física. La cantidad de gas adsorbido en condiciones seleccionadas es directamente proporcional a su facilidad de condensación. De tal manera que el punto de ebullición es una buena indicación de la facilidad del compuesto para ser adsorbido. La tendencia del gas a adsorberse aumenta con la presión y disminuye con el aumento de la temperatura a la que esté sometido. Por lo general, la adsorción del gas progresa rápidamente en la primera exposición. Después, el proceso continúa a un ritmo menor conforme la superficie adsorbente va siendo ocupada por moléculas del gas [21].

Esta investigación está basada en lo referente al material adsorbente utilizado para empacar la trampa de pre concentración criogénica en el proceso de fisisorción, por lo que es importante destacar las siguientes diferencias:

- i. En la fisisorción, el gas se adsorbe formando capas sucesivas, mientras que en la quimisorción la adsorción queda restringida a una monocapa.
- ii. La energía de adsorción es mayor para la quimisorción que en el caso de la fisisorción.
- iii. La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico
- iv. La transformación química de la especie adsorbida (quimisorción) requiere una cierta energía de activación, que no es necesaria en la fisisorción, por lo que esta última suele ocurrir a temperaturas menores [20].

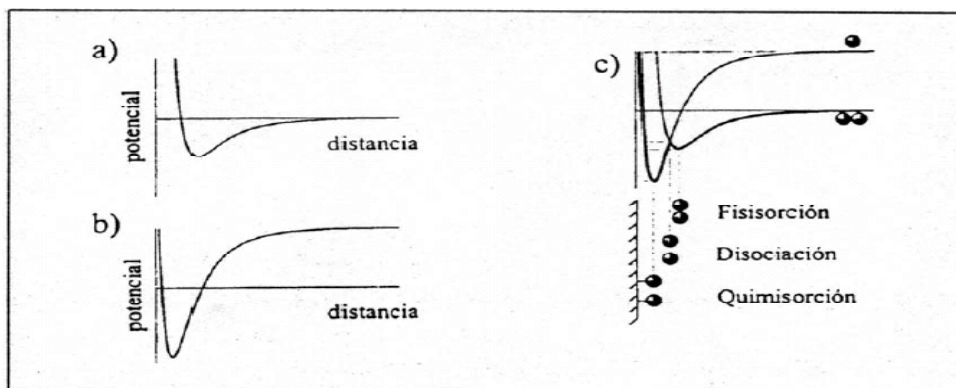


FIGURA 5: Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana a) fisisorción b) fisisorción de una molécula disociada, c) fisisorción seguida de quimisorción. Tomado de [20]

La distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima conoce como *distancia de adsorción*,

$$(d_{\text{fisorción}} < d_{\text{quimisorción}})$$

Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie.

La fisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción; sin embargo para este trabajo solamente interesa comprender el proceso de fisorción en función de generar un lecho de atrapamiento de contaminantes, para el caso, VOCs.

3.2.1 Adsorción física como fenómeno termodinámico

Dado que en este trabajo interesa la fisorción como parte del sistema de análisis de VOCs y específicamente como mecanismo para atrapar los compuestos en la trampa de pre concentración criogénica, se hace a continuación una breve pero sustancial reseña del principio termodinámico que envuelve este tipo de adsorción.

El proceso de adsorción física de gases es, fundamentalmente, un fenómeno termodinámico. Esto es así, ya que si se ponen dos fases, α y β , (se entiende por fase toda parte de un sistema homogéneo en toda su extensión) en contacto, aparece espontáneamente una región, cuyo espesor (s) suele ser del orden de varios diámetros de la molécula del gas que se adsorbe, y en la que no existe homogeneidad respecto a las fases α y β , tal como se esquematiza en la Figura 6. En el caso de la adsorción física de gases las dos fases implicadas son la superficie y el gas o vapor [25].

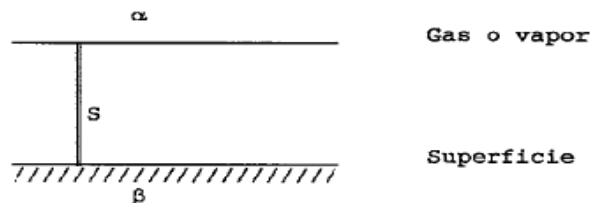


FIGURA 6: Proceso de adsorción física de gases. Tomado de [25].

La fisisorción es un proceso espontáneo por lo que se acompaña de un descenso de energía libre del sistema (ΔG). La adsorción supone necesariamente la pérdida de algunos grados de libertad de las moléculas gaseosas en el paso de la fase gas a la superficie, con lo que la entropía (ΔS) disminuirá. Por ello, según la ecuación,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

la variación de entalpía (ΔH) debe ser negativa y el proceso de fisisorción será exotérmico.

Los términos de la ecuación (1) representan cantidades termodinámicas integrales y la variación de entalpía del proceso se expresará por tanto como calor de adsorción integral (o más estrictamente entalpía integral de adsorción). Sin embargo, es más usual y útil el uso de magnitudes diferenciales en relación con las especies adsorbidas. Así se tendrá:

$$\Delta\mu = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

donde $\Delta\mu$ representa el cambio de potencial químico del gas adsorbido, y ΔH y ΔS las correspondientes variaciones de entalpía y entropía diferenciales, respectivamente. Las ecuaciones (1) y (2) tienen la misma forma general, ya que ambas incluyen los términos en trópicos y entálpicos que contribuyen a la energía libre.

La diferencia en potencial químico ($\Delta\mu$) entre el gas a su presión de saturación (P_0) y en equilibrio con la fase adsorbida a la presión P se puede expresar como:

$$\Delta\mu = RT \ln (P_0 / P) \quad (3)$$

lo que puede considerarse como una medida de la afinidad del adsorbato por el adsorbente, para un cubrimiento superficial correspondiente a una presión P .

La cantidad ΔH es la entalpía molar diferencial de adsorción y $(-\Delta H)$ el llamado calor isostérico de adsorción q^{st} (o más estrictamente, entalpía isostérica de adsorción). Dicho calor se

calcula usualmente a partir de las isotermas de adsorción medidas a varias temperaturas, según la ecuación:

$$q^{st} = -R \left\{ \frac{\delta \ln P}{\delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right\} x \quad (4)$$

En la deducción de la ecuación (4), que es una forma de la ecuación de Clausius Clapeyron, se supone que el adsorbato se comporta como un gas ideal y que el volumen molar de la fase adsorbida es despreciable comparado con el del adsorbato.

La adsorción física es fácilmente revertida por desorción con alta temperatura o por uso de solvente. Ambas técnicas son empleadas para recuperar el adsorbato y someterlo al análisis químico. La desorción térmica se usará para recuperar los VOCs en la trampa de pre concentración criogénica, y cuyo mecanismo de funcionamiento se describirá en el capítulo siguiente.

La fisisorción depende de las fuerzas atractivas y repulsivas que son responsables de la condensación de vapores y de las desviaciones de la idealidad de los gases reales [25], cuando la monocapa está completa, las interacciones intermoleculares pueden conducir a la formación de una segunda capa de gas adsorbido, donde las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles (fuerzas tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión), un sencillo ejemplo se muestra en la figura 7.

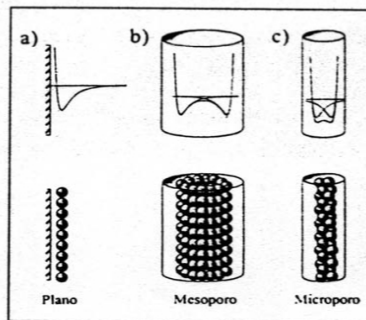


FIGURA 7: Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo. Tomado de [20].

3.2.2 Isotermas de adsorción

La cantidad adsorbida de gas dependerá de la presión, la temperatura, la superficie específica y porosidad del adsorbente, y de la naturaleza del sistema gas-sólido. Para los diferentes gases adsorbidos en el lecho adsorbente, a temperatura constante, se tendrá:

$$X = f\left(\frac{P}{P_0}\right) T$$

donde x es la cantidad adsorbida y P/P_0 la presión relativa del adsorbato (P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción T). La representación gráfica de x frente a P/P_0 constituye una isoterma de adsorción [25].

En esta investigación no se determinarán las isotermas de adsorción pues no es el objeto del estudio, sin embargo es importante mostrar este tipo de gráficas en relación con los tipos de adsorbentes.

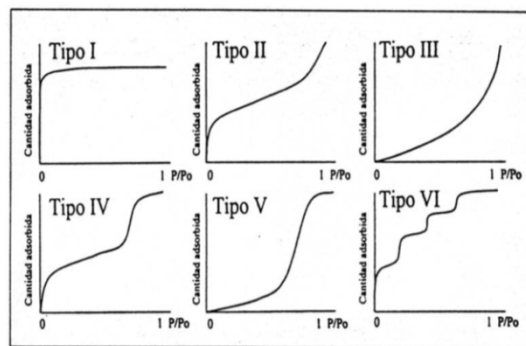


FIGURA 8: Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción. Tomado de [20]

La isoterma *tipo I* se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas baja. Característica de los sólidos microporosos.

La isoterma *tipo II* es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

La isoterma *tipo III* ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Ejemplo: adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma *tipo IV* es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

La isoterma *tipo V*, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.

La isoterma *tipo VI* es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

3.2.3 Selección de adsorbentes

Existe un gran número de materiales adsorbentes, los cuales pueden ser usados para el análisis de compuestos orgánicos volátiles traza. Un aproximado de clasificación podría basarse en tres categorías: materiales inorgánicos, adsorbentes basados en carbono y polímeros orgánicos [30].

Los materiales adsorbentes de carbono podrían ser sub-clasificados dentro de carbones activados, tamices moleculares de carbono y negros de carbono grafitizados. Recientemente carbonos porosos fueron introducidos como un nuevo material adsorbente producido por pirolisis de la sacarosa y celulosa impregnadas en silica gel como un material de soporte el cual es removido después de la pirolisis [30].

Los materiales inorgánicos como la silica gel, zeolitas o alúmina no se retomarán muy profundamente en este estudio.

Los aspectos más importantes a tener en cuenta en la selección de los adsorbentes son:

i. Volumen de avance:

Es decir, volumen de aire con una concentración constante de analito que se puede pasar a través de un adsorbente antes de que una cantidad detectable (usualmente 5%) de la concentración final

del analito se eluya de dicho adsorbente. Dependiendo del adsorbente, condiciones ambientales, propiedades físico-químicas del analito, concentración, etc.

ii. Estabilidad:

Teniendo en cuenta la estabilidad de los compuestos en la muestra debido a la gran diferencia de volatilidad que presentan.

iii. Facilidad de desorción

iv. Poca afinidad por el agua, que presenta problemas en el sistema analítico y disminuye el volumen de ruptura [20].

Sin embargo, la cantidad de contaminante gaseoso adsorbido por una cantidad determinada de adsorbente dependerá de:

a. *la concentración de aire sobre la superficie*

Altas concentraciones o presiones parciales del gas en el aire conducen a mayores adsorciones. Aunque no es técnicamente posible alcanzar 100% de eficiencia en la recolección, se consiguen valores muy altos que permiten que los análisis sean cuantitativos.

b. *la superficie total del adsorbente*

Los mejores adsorbentes son los gránulos de materiales porosos, como la sílica gel o el carbón activado obtenido de cáscara de coco, cuyas superficies son muy grandes y ocupan pequeños volúmenes, además de no restringir el flujo del gas a través del lecho de gránulos. Un adsorbente granular puede retener hasta 40% de su peso en adsorbato.

c. *la temperatura*

La temperatura ambiente, o más baja, favorece la adsorción.

d. *otros gases competidores por los sitios de adsorción*

Algunos sistemas utilizan lechos múltiples de varios adsorbentes en serie para recolectar diferentes compuestos en el aire sin ocasionar problemas de contaminación de la muestra.

e. las propiedades del adsorbato (tamaño, polaridad, etc.)

Existen una variedad de adsorbentes usados en el campo de la desorción térmica. A veces, la selección del adsorbente correcto puede ser difícil. La clave para seleccionar el adsorbente apropiado es elegir uno que pueda retener un analito o grupo específico de analitos para un volumen específico de muestra. Además es importante que el adsorbente sea capaz de liberar el analito durante el proceso de desorción.

Las moléculas gaseosas grandes son más fácilmente adsorbidas que las pequeñas, excepto los fluorocarbonos. Los compuestos ligeros son difíciles de ser adsorbidos físicamente. HCHO, NH₃ o HCl pueden adsorberse químicamente, lo cual involucra una reacción química, o ser absorbidos. La eficacia es mayor cuanto mayor es la afinidad del gas contaminante por el sustrato [21].

Entre los adsorbentes más estudiados y que son utilizados con mucho éxito para este propósito, están los que se resumen en la siguiente tabla:

Adsorbente	Tamaño de malla	Área superficial m ² /g	Densidad g/ml	Temperatura máxima (°C)	Aplicación
<i>Carbones grafitados</i>					
Carbotrap	20/40	100	0.36	400	C ₅ -C ₁₂
Carbotrap C	20/40	10	0.72	400	C ₁₂ -C ₂₀
<i>Carbón tamiz molecular</i>					
Carbosieve S III	60/80	820	0.61	400	C ₂ -C ₅
<i>Polímeros porosos</i>					
Tenax TA	60/80	35	0.25	350	C ₅ -C ₂₆

TABLA 4: Adsorbentes más utilizados para VOCs en aire. Tomado de [20].

Todos estos parámetros mostrados en la tabla se han evaluado teóricamente, sin embargo los verdaderos resultados dependerán también de las condiciones meteorológicas y las concentraciones de analito en la zona [20].

No existe un adsorbente universal; la razón es la amplísima variedad de tipos, tamaños y reactividades de los contaminantes presentes en el aire. El carbón activado es el soporte más común para vapores orgánicos y la sílica gel es lo mejor para vapores inorgánicos y orgánicos polares. Hay muchos más, pero el criterio principal para aceptarlos es que puedan recoger, atrapar y estabilizar exitosamente los contaminantes de manera que puedan ser apropiadamente analizados luego de un tiempo [21].

En base a la experiencia, es altamente recomendable el uso de este tipo de adsorbentes para muestreos dinámicos o pasivos debido a la facilidad de manipulación y por la posibilidad de almacenamiento y análisis químico del analito casi sin interferencias. Sin embargo, se debe resaltar que cualquier muestreo será exitoso en la medida que se respeten la representatividad y la correcta selección de los adsorbentes [21].

Los métodos TO-1, TO-2 y TO-17 incluyen los protocolos para el muestreo usando Tenax, tamiz molecular de carbono y tubos multi-lechos, respectivamente. En este sentido, inicialmente resultó un poco difícil para los investigadores interpretar los resultados obtenidos con respecto al Tenax, ya que una gran fracción de los compuestos (frecuentemente superior al 50% o más) de los VOCs totales no fue identificada para el caso de las áreas rurales, mientras que en el área urbana una fracción mucho menor (típicamente menos del 20%) no fue identificada. La razón de esta discrepancia fue debida a que los VOCs en áreas urbanas son provenientes principalmente de fuentes móviles, mientras que la zona rural exhibe una alta fracción de biogénicos oxigenados [28].

Un amplio número de investigaciones están siendo desarrolladas para la generación de nuevos y mejores materiales que sean de utilidad para la toma de muestras en el medio ambiente. En la Tabla 5 se listan algunos de los adsorbentes más empleados de acuerdo a su afinidad por el agua y aplicaciones. Todos difieren en el número y tipo de sustancias que adsorben así como en la cantidad de adsorbato que retienen. Tenax ha sido desarrollado por AKZO Research Laboratories y comercializado por Enka N.V., Amberlite XAD-2 es marca registrada de Rohm &

Haas Co, Supelco comercializa Carbotrap, Thermosorb es comercializado por Thermedics Detection Inc. Y Anasorb es marca registrada de SKC Inc. Sílica gel, carbón activado y Tenax son los más utilizados, adsorben una variedad de compuestos (VOCs) y tienen excelentes propiedades de almacenamiento previo al análisis. En raras ocasiones se les usa para recolección y análisis cuantitativos de gases inorgánicos. La sílica gel es una sustancia altamente polar y adsorbe agua en mayor proporción que gases y vapores orgánicos, lo que debe ser considerado al recolectar muestras en corrientes de gas con alta humedad relativa. El carbón activado es el más usado para concentrar y almacenar vapores orgánicos. Como es no polar, tomar muestras en ambientes con humedad relativa alta no ofrece los problemas que la sílica gel.

El Tenax es usado para muestrear bajos niveles de VOCs, es no polar y el vapor de agua no afecta el muestreo [21]. Los tamices moleculares de carbono disponibles comercialmente con los nombres de Carboxen, Carbosphere, Carbosieve o Amborsorb son adsorbentes microporosos con un fuerte tamaño de poro y una alta área superficial, son producidos como partículas esféricas mecánicamente estables con una alta estabilidad a la temperatura, haciéndolos ideales para ser usados en la desorción térmica [30].

<i>Adsorbente sólido</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Afinidad por el agua</i>	<i>Aplicaciones</i>
Silica gel	Hidróxido de sílice deshidratada	hidrofilico	VOCs polares
Alúmina	Óxido de aluminio	hidrofilico	VOCs polares
Florisil		hidrofilico	VOCs polares
Carbón activado		hidrofilico	VOCs C ₆ y superiores
Tenax (TA/GR/GC)	Óxido de poli-2,6- difenilfenileno	Hidrofóbico	VOC
Porapak	Resina macroreticular	Hidrofóbico	
Amberlite XAD- 2	Resina poliaromática	Hidrofóbico	SVOCs
Ambersorb	Tamiz molecular de carbono	Ligeramente hidrofilico	Hidrocarburos C ₄ y superiores, PCB
Carbotrap (B, C, F)	Negro de carbono grafitizado	Ligeramente hidrofilico	Hidrocarburos C ₄ y superiores. PCB.
Carbosieve S-II y S-III	Tamiz molecular de carbono	Ligeramente hidrofilico	Compuestos orgánicos ligeros
Chromosorb 102 y 106 Thermosorb/N	Poliestireno divinilbenceno Mezcla de silicatos metálicos con inhibidor de nitrosación	Hidrofóbico	nitrosaminas
Thermosorb/A Anasorb 747, CMS, 727		Hidrofilico	Aminas Cetonas, alcoholes, terpenos
Carboxenos 563, 564, 569, 1000, 1001, 1002 y otros		Hidrofóbico	VOCs Hidrofluorocarbonos Hidroclorfluorocarbonos

TABLA 5: Adsorbentes sólidos más comunes y sus aplicaciones. Tomado de [21].

Capítulo 4

Sistema de determinación de VOCs

La trampa de preconcentración criogénica cumple con el objetivo de concentrar compuestos orgánicos volátiles, es decir aquellos compuestos que tienen un punto de ebullición menor a 250°C (a 1 atm), entre los cuales se encuentran etano, cloruro de vinilo, acetileno, benceno, octano, etc. El dispositivo consiste de un tubo de acero inoxidable conformado por dos partes: una parte curvada en forma de u, que constituirá el lecho de la trampa y que será llenado con tres tipos de adsorbentes y una parte alargada a ambos lados a manera de brazos de la trampa que básicamente serán el soporte y conexión de la misma al cromatógrafo que permitirá el flujo de gas de arrastre y muestra a través del sistema por medio de una válvula de 6 puertos.

Es necesario ensamblar la trampa al sistema de análisis con una serie de dispositivos, entre los cuales está un controlador de humedad y el cromatógrafo de gases. Todo el sistema debe estar alimentado por un flujo de muestreo constante.

La identificación y cuantificación de los analitos de interés será realizada por comparación de los tiempos de retención y áreas de cada uno de los compuestos anteriores contenidos en una mezcla de calibración estándar.

En esta primera parte se describirá el equipo necesario para instalar el sistema de determinación de VOCs en aire, tanto en la parte del muestreo como para el análisis, para tener un contexto completo de dónde y cómo funcionará la trampa de pre concentración criogénica.

4.1 Componentes del sistema de determinación de VOCs

4.1.1 Equipos para el muestreo

Contenedores de acero inoxidable (canisters) para muestreo:

Estos son recipientes de acero inoxidable tratados con un proceso electroquímico que evita la adherencia de compuestos en las paredes internas . Podrían usarse bolsas tedlar también, sin embargo son conocidas a nivel mundial las ventajas de utilizar contenedores de acero inoxidable para los muestreos de VOCs incluyendo benceno puesto que se evita la pérdida de algunos compuestos debida a la adsorción en las paredes de la bolsa [28].

Medidores de presión y de vacío:

Son requeridos para el control de la toma de la muestra de manera que se obtengan muestreos integrados representativos del lugar.

Filtros para partículas:

Son filtros en línea de acero inoxidable de 2 μm de porosidad.

Tubería y conectores de acero inoxidable o teflón:

Todos los materiales que estén en contacto con la muestra deben ser grado cromatográfico o equivalente.

Bomba de vacío:

Esta bomba deberá ser capaz de manejar un flujo continuo de 10 L/min o mayor y cuyo material sea inerte al paso de la muestra, regularmente se utiliza acero inoxidable para los conductos donde pasará la muestra con VOCs.

4.1.2 Equipos para el análisis

Sistema de concentración de la muestra:

Sistema cuyas características permitan concentrar compuestos con presión de vapor mayor que 10^{-1} Torr a 25°C a 760 mm de Hg.

Controladores de flujo másico electrónico:

Son necesarios para mantener el flujo constante del gas de purga, gas acarreador o de la muestra.

Bomba de vacío:

Bomba de uso general para laboratorio fabricada con material inerte, capaz de mantener un flujo constante de la muestra de aire.

Tubería y conexiones de acero inoxidable.

Tubo de acero inoxidable grado cromatográfico y conexiones de fontanería de acero inoxidable para las interconexiones. Cada uno de los materiales en contacto con la muestra, analito, gases de soporte para el análisis deben ser de acero inoxidable u otro metal inerte. No usar plástico o tubos de teflón o ajustes que no sean grado cromatográfico.

Reguladores de presión

El reservorio de vacío y el calibrador de presión absoluta son usados para medir de manera muy precisa un volumen repetible de muestras de aire a través de la trampa enfriada criogénicamente.

Purificadores de gases:

Necesarios para eliminar las impurezas de los gases del sistema de análisis y la humedad.

Válvula de seis puertos:

Para canalizar los flujos de la muestra y gas acarreador.

Trampa de preconcentración criogénica:

Trampa empacada con adsorbentes con capacidad de retener compuestos a niveles traza. Es un pequeño sistema que permite atrapar rápidamente compuestos volátiles a temperaturas por debajo de la ambiental, y también rápidamente, calienta y libera los compuestos atrapados utilizando un gas acarreador.

Cromatógrafo de gases con detector de ionización por flama:

Sistema cromatográfico con capacidad de programar la temperatura en el horno para separar compuestos volátiles. El detector de ionización por flama es sensible a todos los compuestos orgánicos y es muy estable (insensible a cambios de temperatura) [23].

Columnas cromatográficas:

Se recomiendan columnas capilares de silica fundida o metálica con 100% metilsilicón y alúmina plot de 0.25 a 0.53 mm de diámetro interno, con longitud variable (30-60 m dependiendo del grupo de VOCs a evaluar), que permitan separar los compuestos de interés.

Detector de ionización por flama:

Este tipo de detector es barato, simple y puede soportar temperaturas extremas, es además insensible al agua y sensible a todos los compuestos orgánicos [23].

4.1.2.1 La cromatografía de gases

La cromatografía gaseosa es un método de separación en el cual los componentes de una mezcla se reparten entre dos fases: la *fase estacionaria* (líquida), que posee una superficie de exposición muy grande y la otra, la *fase móvil*, que es un gas que circula en contacto con la fase estacionaria. La muestra se vaporiza en el sistema de inyección y es transportada por la fase móvil gaseosa a través de la columna; en el caso de muestras de aire ambiente, la muestra se inyecta a partir de la trampa de preconcentración, por lo que el “sistema de inyección” para este tipo de análisis es la propia trampa que ya contiene en forma gaseosa a los analitos de interés. El reparto o partición de los componentes de la muestra con la fase estacionaria, se basa en sus diferentes solubilidades en esta fase a una temperatura dada y a las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. Por lo tanto, los componentes de la mezcla (solutos o analitos) se separan entre sí en base a sus presiones de vapor *relativas* y de acuerdo a sus afinidades con la fase estacionaria. Este tipo de proceso cromatográfico se denomina *elución*.

Los principales componentes en un sistema de cromatografía de gases son: la fuente de gas portador, el sistema de inyección, el horno que contiene la columna, el detector y el sistema de registro e integración.

En resumen, un cromatógrafo de gases funciona de la siguiente forma: un gas inerte fluye en forma continua desde un cilindro de gas a través del inyector, la columna y el detector. La velocidad de flujo del gas de arrastre se controla para asegurar tiempos de retención reproducibles y minimizar las variaciones y ruidos en el detector. La muestra se inyecta por medio de la trampa en este caso a alta temperatura y es transportada a la columna, en general de 30 a 60 m de largo, cubierta en la parte interior por un film de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre la fase móvil y la estacionaria de modo de que los componentes individuales se separen en base a su solubilidad relativa en la fase líquida y sus presiones de vapor relativas.

Luego de la columna, el gas de arrastre y la muestra pasan a través de un detector, donde se mide la cantidad de cada componente y se genera una señal eléctrica. Esta señal se transmite a un sistema de registro e integración, el cual genera un cromatograma que representa un registro del análisis. En la mayor parte de los casos, el sistema integra automáticamente el área de cada pico, realiza los cálculos e imprime un reporte con los resultados cuantitativos y los tiempos de retención.

4.1.3 Materiales y reactivos

- * Cilindros de gas de helio e hidrógeno- grado ultra alto puro (99.999 %).
- * Estándar de calibración de propano- cilindro conteniendo 1-100 ppm (3-300 ppmC) de propano en aire. El cilindro debería ser identificable para National Bureau of Standards (NBS) Estándar Referente Material (SRM) o aprobado por NBS/EPA Certified Referente Material (CRM).
- * Aire zero- cilindro conteniendo menos de 0.02 ppmC de hidrocarburos. Aire zero puede ser obtenido de un cilindro comprimido de aire zero limpiado con Drierite o silica gel y tamiz molecular 5^a o carbón activado, o por limpiadura catalítica de aire ambiente.
- * Líquido criogénico: argón líquido (bp-185.7 °C) u oxígeno líquido (bp -183 °C) pueden ser usados como criogénicos, sin embargo el manejo del oxígeno es muy peligroso. El nitrógeno líquido (bp -195 °C) también puede ser utilizado, pero tiene el inconveniente de que puede causar condensación de oxígeno y metano en la trampa, y el argón por su parte, tiene un costo bastante elevado. El CO₂ líquido (bp -78.5 °C) es una muy buena opción y es el criogénico que se propone para esta trampa de preconcentración criogénica

4.2 La trampa de preconcentración criogénica como parte del sistema analítico de medición de VOCs.

La configuración del sistema analítico para la determinación de VOCs en aire no es parte de esta tesis, sin embargo se ha tratado de sintetizar en este apartado las características fundamentales del mismo y su funcionamiento, a fin de comprender la funcionalidad de la trampa de pre concentración criogénica como parte de un proceso complejo de análisis que está

basado en los protocolos TO-12 y TO-14 A de la US EPA. A continuación se describe este proceso y se presenta en forma gráfica en la figura 9, que es el esquema simplificado.

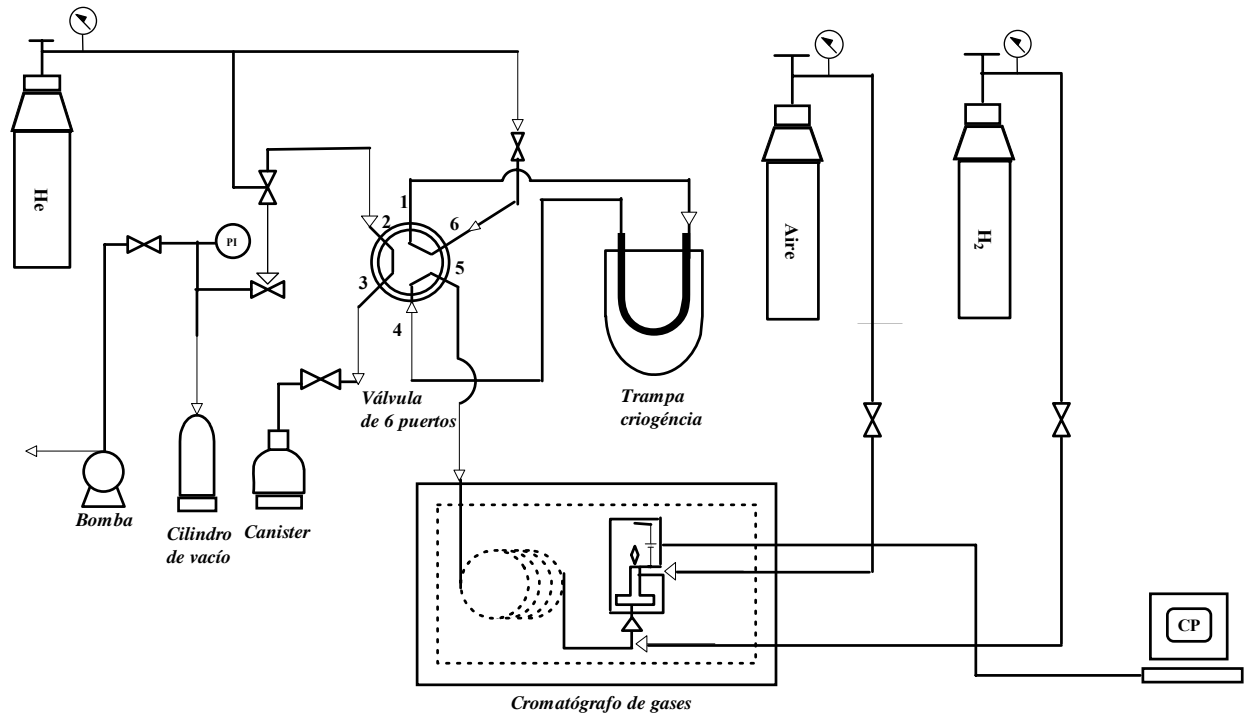


FIGURA 9: Sistema analítico con un cromatógrafo de gases con detector de ionización por flama (GC-FID) y con la válvula de seis puertos en modo de desorción de la muestra, basado en el Método TO-14A de US EPA.

En este sistema las muestras son analizadas usando la técnica de cromatografía de gases de alta resolución y una trampa de preconcentración criogénica, donde es importante que todo el método sea evaluado en su conjunto, ya que una falla u omisión de detalles en una de las fases del análisis es crucial para el desarrollo de la siguiente.

La complejidad, heterogeneidad, y presencia de los analitos a niveles de ppt (v) y ppb (v) convierten al aire en una de las matrices más complicadas a ser analizadas, donde el muestreo es una etapa fundamental para el funcionamiento correcto de todo el sistema [30]. Para el caso de esta investigación, se propone que el aire sea llevado de los contenedores de acero inoxidable (canisters) a la trampa por medio de una tubería de acero inoxidable. El uso de esta metodología

de muestreo evita la posible contaminación de los analitos con ozono y otros oxidantes debido a su rápida desaparición a través de las reacciones de auto-oxidación dentro de los contenedores. Este aspecto es importante porque el Tenax (uno de los adsorbentes utilizados en la trampa) es atacado frecuentemente por gases oxidantes en la atmosfera, como el ozono, y óxidos de nitrógeno posiblemente presentes en la muestra, con la formación de productos secundarios como la acetofenona y benzaldehído. Los mismos compuestos pueden ser formados por vía de los radicales a través de la reacción con los oxidantes con los VOCs adsorbidos. Los compuestos reactivos como los terpenos insaturados pueden también ser degradados a través de la reacción con el ozono [32].

La trampa será empacada con dos tipos de adsorbentes ordenados en orden creciente de su fuerza, el arreglo de estos adsorbentes es tal que los menos volátiles serán atrapados en los adsorbentes más débiles en la parte delantera del tubo y, sucesivamente, los compuestos más volátiles son atrapados en adsorbentes cada vez más fuertes de más abajo en el tubo y la desorción entonces tiene lugar en la dirección inversa. Luego, esta trampa está conectada con una válvula de seis puertos situada dentro del horno del cromatógrafo de gases. La separación de la muestra se da en la columna, que para este caso se sugiere que sea según las especificaciones de la sección 4.1.2 de equipo de análisis en lo referente a columnas cromatográficas; además el sistema tiene la gran ventaja de la versatilidad por lo que también pueden aplicarse técnicas como la cromatografía de gases multidimensional para obtener mejores resultados, según el analista lo encuentre necesario.

Durante la descarga de la muestra, el horno debe ser enfriado a aproximadamente -50°C , para luego rápidamente elevar la temperatura (a $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hasta que se alcancen los 200°C . Se estima que el tiempo total de análisis es de 1 hora. En la figura 9 se especifica que sea un detector FID por ser este uno de los más útiles para el análisis de mezclas orgánicas y dado que el objetivo primario es un monitoreo preliminar de los compuestos más abundantes en El Salvador provenientes de fuentes móviles [33], sin embargo la mayoría de los cromatógrafos de última generación tienen la posibilidad de poder instalar tres y hasta cuatro detectores para un mejor desempeño de los análisis, por lo que no se descarta el uso de otros detectores a medida que los análisis con respecto a la determinación de VOCs se vayan desarrollando y perfeccionando. Finalmente las especies individuales serán identificadas por sus tiempos de retención.

4.3 Descripción de la trampa de preconcentración criogénica. Etapa I y II.

4.3.1 Etapa I: Adsorción de los analitos en el lecho adsorbente

El funcionamiento de la trampa se basa en la etapa I en un proceso de adsorción física a temperatura constante (T) (ya descrito anteriormente), el cual puede seguirse por la medida del descenso de la presión (y/o volumen) de gas o el aumento del peso del adsorbente. En esta investigación se tomará el criterio de descenso de la presión para saber cuándo se ha alcanzado el volumen de avance en los diferentes adsorbentes en el lecho de la trampa. Tras un tiempo dado, la presión se hace constante y el peso del sólido deja de aumentar, este proceso se verifica mediante un controlador de presión colocado en el contenedor de acero inoxidable que contiene la muestra y mediante el cual verificamos el avance de la misma (ver figura 9).

La adsorción se realizará a $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, para asegurar que todos los contaminantes han sido atrapados en la trampa ya que como se explicó en la sección 3.2, las bajas temperaturas favorecen la adsorción, para ello se sumergirá la parte curvada de la trampa en el frasco Dewar conteniendo el criogénico, que para esta investigación se sugiere sea CO_2 líquido por los aspectos mencionados anteriormente en el apartado 4.1.3 de Materiales y reactivos. La trampa como se muestra en la figura 10, estará cuidadosamente construida por un tubo de una pieza única de acero inoxidable grado cromatográfico de aproximadamente 30 cm de longitud (3.18 mm de diámetro externo y 2.16 mm de diámetro interno).

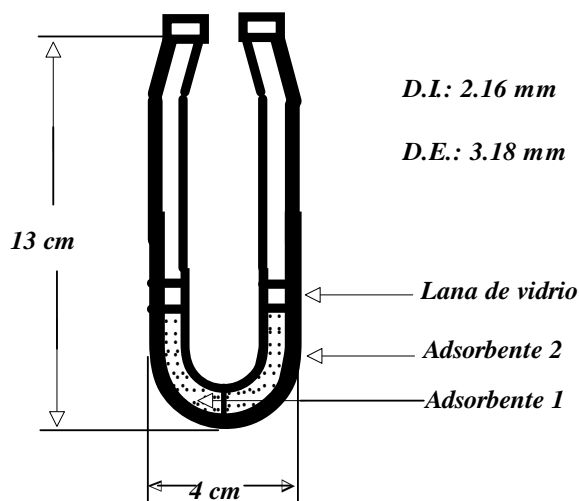


FIGURA 10: Trampa de pre-concentración criogénica construida de un tubo de acero inoxidable de grado cromatográfico.

En la porción central curvada de la trampa se colocarán los adsorbentes (7-10 cm aproximadamente). Los mismos serán colocados en la trampa basándonos en un criterio de volumen y no de peso, porque el rango de densidad de los adsorbentes a utilizar varía significativamente, por tanto el empacamiento de los adsorbentes en el lecho por su peso no es viable. Más adelante en el apartado 4.3.1.2 de esta sección se detalla este aspecto. Los adsorbentes serán sellados con una pequeña cantidad de lana de vidrio al inicio y final del lecho para mantenerlo en su lugar.

La trampa tiene una longitud de 13 cm, y un ancho en su base de 4 cm, estas medidas fueron establecidas en base a las dimensiones estándares de los frascos térmicos de 1 y 2 litros (Dewar y Tempering Beakers, por sus siglas en inglés) que son los que se utilizarán como reservorio del criogénico, ya que la trampa debe encajar convenientemente en ellos para el proceso de adsorción-desorción.

La trampa, como se observa en la figura 9, está conectada directamente a la válvula de seis puertos, para minimizar la distancia entre la trampa y el detector FID.

El frasco Dewar estará colocado sobre una pequeña estructura de aluminio para sostenerlo al cromatógrafo mientras se realizan los análisis, de forma que pueda desmontarse fácilmente para llenarlo o moverlo cuando sea necesario.

En lo referente a los adsorbentes utilizados para el lecho de esta trampa de pre-concentración criogénica, su selección se basó en varios aspectos fundamentales, que se mencionaron someramente en la sección 3.2.3 de este trabajo y que ahora se retoman a mayor profundidad, así como los criterios usados para la cantidad y disposición de los mismos en la trampa.

4.3.1.2 Parámetros para la selección de los adsorbentes en la etapa de adsorción

Para la selección apropiada del (los) adsorbentes que se destinaran al lecho de la trampa de pre-concentración criogénica se tomó en cuenta los siguientes parámetros y características tanto de los analitos de interés como de la resina adsorbente:

- ***Rango de los compuestos orgánicos a ser determinados:***

Para esta investigación dado que va destinada a un estudio preliminar para cuantificar y cualificar los VOCs más abundantes en zonas urbanas importantes provenientes de fuentes móviles, se ha considerado únicamente el rango de compuestos orgánicos volátiles entre dos y doce átomos de carbono, que en su mayoría serán compuestos alcanos y alquenos y algunos compuestos halogenados.

- ***Volumen de avance de los analitos a la temperatura de recolección de la muestra:***

Al seleccionar una resina adsorbente para una aplicación particular se debe considerar una amplia gama de propiedades físicas y químicas de la resina adsorbente, así como los analitos a ser atrapados y analizados. Para la selección de una resina adsorbente, los fabricantes hacen referencia a los cuadros de volúmenes de avance de los de analitos en una resina. Esta información es útil para la determinación de la eficiencia de captura de los analitos en la resina a temperatura ambiente. En algunas publicaciones se han descrito los métodos para determinar los volúmenes de avance [31, 32] y han presentado datos sobre el avance de los volúmenes de una serie de compuestos orgánicos.

El término volumen de avance también se ha denominado volumen de retención (EPA Método TO-1) y también volumen específico de retención. El mismo se expresa generalmente en unidades de litros / gramos, mililitros / gramos y mililitros / mililitro, y se define como el volumen calculado de gas portador por gramo de resina adsorbente que hace que las moléculas de analito puedan migrar desde la parte frontal de la cama adsorbente a la parte posterior de la misma.

En las tablas de volumen de avance se representan básicamente ambas etapas de la trampa de pre concentración: la adsorción y la desorción, para poder evaluar en base a nuestras temperaturas de cada etapa, cual es la mejor opción de adsorbente a utilizar en el lecho. Se muestra a continuación su aplicación para el caso del Tenax (representado por adsorbente 1 en la figura 10) con respecto a hidrocarburos:

Temperature	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Methane	0.015	0.006	0.003	0.001												
Ethane	0.060	0.020	0.009	0.004	0.002	0.001										
Propane	0.528	0.147	0.048	0.019	0.008	0.004	0.002	0.001								
n-Butane	3.16	0.794	0.273	0.081	0.030	0.013	0.006	0.003	0.002	0.001						
n-Pentane	25.1	5.00	1.10	0.353	0.110	0.036	0.015	0.007	0.003	0.002	0.001					
n-Hexane	199	31.6	5.60	1.26	0.388	0.106	0.036	0.015	0.007	0.003	0.002	0.001				
n-Heptane	708	100	20.0	3.98	1.01	0.312	0.092	0.033	0.013	0.006	0.003	0.001				
n-Octane	6,300	590	90.0	16.0	3.16	0.790	0.236	0.067	0.025	0.010	0.004	0.002	0.001			
n-Nonane	20,000	2,000	251	35.0	6.31	2.01	0.604	0.152	0.048	0.018	0.008	0.004	0.002	0.001		
n-Decane	50,000	3,900	500	90.0	15.0	3.55	1.01	0.325	0.096	0.031	0.012	0.005	0.003	0.002	0.001	
n-Undecane	158,000	12,600	1,400	200	31.6	6.30	1.78	0.550	0.160	0.050	0.018	0.008	0.004	0.002	0.001	
n-Dodecane	900,000	50,000	5,000	560	90.0	15.0	3.50	1.02	0.348	0.097	0.030	0.012	0.005	0.003	0.001	
n-Tridecane	2.20E+06	125,000	12,500	1,450	210	35.0	7.95	2.02	0.650	0.155	0.049	0.017	0.008	0.004	0.002	0.001
n-Tetradecane	5.00E+06	300,000	25,000	2,500	355	56.2	14.1	2.80	0.780	0.299	0.081	0.025	0.011	0.005	0.003	0.001
n-Pentadecane	1.10E+07	570,000	45,000	5,000	631	105	22.4	5.00	1.40	0.400	0.127	0.040	0.015	0.007	0.003	0.002
n-Hexadecane	2.30E+07	1.05E+06	70,000	7,000	800	140	25.0	6.50	1.60	0.520	0.160	0.061	0.021	0.009	0.005	0.002
n-Heptadecane	4.00E+07	1.70E+06	120,000	11,000	1,300	200	39.8	10.0	2.20	0.630	0.240	0.085	0.030	0.013	0.006	0.003
n-Octadecane	6.00E+07	2.80E+06	200,000	18,000	2,200	355	63.0	14.0	3.50	1.02	0.350	0.133	0.044	0.017	0.008	0.004
n-Nonadecane	9.00E+07	4.00E+06	290,000	28,000	3,100	500	100	20.0	5.60	1.50	0.500	0.174	0.061	0.023	0.011	0.005
n-Eicosane	1.50E+08	6.60E+06	420,000	40,000	4,800	700	130	28.0	7.90	2.10	0.700	0.250	0.090	0.033	0.014	0.007
n-Heineicose	2.50E+08	1.00E+07	650,000	63,000	7,000	1,000	180	39.0	10.0	2.50	0.900	0.360	0.112	0.045	0.018	0.009
n-Docosane	4.00E+08	1.60E+07	1.00E+06	90,000	10,000	1,500	280	65.0	15.0	4.00	1.30	0.420	0.160	0.055	0.022	0.011
n-Tricosane	7.00E+08	2.50E+07	1.50E+06	130,000	14,000	2,200	400	85.0	20.0	5.00	1.60	0.640	0.224	0.073	0.031	0.013
n-Tetracosane	1.10E+09	4.10E+07	2.50E+06	200,000	21,000	3,100	560	110	28.0	7.90	2.50	0.900	0.304	0.100	0.041	0.019
n-Pentacosane	2.00E+09	7.60E+07	4.00E+06	316,000	35,000	5,000	790	165	38.0	10.0	3.10	1.05	0.350	0.132	0.052	0.026
n-Hexacosane	4.00E+09	1.25E+08	6.30E+06	500,000	56,000	7,600	1,250	250	56.0	14.1	4.50	1.50	0.450	0.180	0.070	0.033
n-Heptacosane	8.00E+09	2.50E+08	1.30E+07	1.00E+06	100,000	12,500	2,100	400	89.0	22.3	5.60	2.00	0.650	0.240	0.090	0.043
n-Octacosane	2.00E+10	5.20E+08	2.50E+07	1.80E+06	170,000	21,000	3,400	550	126	32.0	9.00	3.00	0.900	0.300	0.119	0.055
n-Nonacosane	4.00E+10	1.10E+09	5.00E+07	3.20E+06	300,000	33,000	5,000	1,000	200	45.0	12.0	4.00	1.20	0.470	0.160	0.068
n-Triacontane	1.00E+11	2.50E+09	1.00E+08	5.80E+06	580,000	58,000	8,000	1,500	316	71.0	18.0	5.00	1.70	0.600	0.228	0.088

TABLA 7: Listado de volúmenes de ruptura para hidrocarburos sobre Tenax TA. La temperatura está dada en grados Celsius. Tomado de [26].

En la tabla 7 se presentan los volúmenes de avance en litros/gramo de resina. Este es el volumen de gas requerido para eluir los compuestos orgánicos en un gramo de resina a la temperatura dada. Así, en la parte coloreada en azul con letras blancas se representa un volumen de avance que es mayor a 10 litros/gramo de resina, el cual es un valor aceptable para atrapar los compuestos orgánicos a esa temperatura (adsorción). La zona marcada en rojo simboliza un volumen de avance que es menor a 0.010 litros/gramo de resina o menor a 10 ml/gramo de resina. Esta es una buena temperatura para asegurar la completa desorción de los compuestos orgánicos en la resina adsorbente durante el proceso de desorción térmica.

Como se puede ver en la tabla, a un rango de temperatura entre 10 y 20 °C se favorece la adsorción desde el n-pentano hasta el n-triacontano. Y para nuestra temperatura de desorción de

260 °C aproximadamente, se tiene una completa desorción de todos los hidrocarburos hasta el dodecano, que es nuestro límite para esta investigación, por lo cual se comprueba que este adsorbente es una buena opción para poder ser utilizado en el lecho de la trampa. El otro adsorbente elegido, Carbopack X (representado por adsorbente 2 en la figura 10), fue seleccionado usando este mismo criterio.

- ***Concentración de los analitos en la muestra de gas:***

Como se menciono anteriormente las concentraciones de VOCs en el ambiente están a niveles de ppb y ppt, por eso se hace necesaria la trampa de preconcentración criogénica.

- ***Caudal de muestreo y tiempo para recolección de la muestra***

Compañías como Scientific Instrument Services, Inc., han desarrollado muchos estudios y presentado tablas de volúmenes de avance en función de la temperatura pero existen muchas variables que afectan este parámetro, una muy importante es la velocidad del gas durante el muestreo, así, la máxima velocidad lineal a través del lecho de la resina adsorbente no debe exceder de 500 cm / min. Si la velocidad es superior a 500 cm / min, los analitos de interés pasarán demasiado rápido al fondo de la resina adsorbente como para permitir la captura eficiente de los volátiles. El máximo caudal en ml / min a través de tuberías en el tubo de acero inoxidable para las resinas adsorbentes se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$Q_{\max} = B \pi r^2$$

Donde:

Q = caudal máximo calculado en ml/min

R = radio de la tubería en cm

B = velocidad lineal del gas en cm/min

El método TO-12 de la US EPA recomienda un caudal a la trampa entre 50-100 cm³/min para este tipo de tubería, así que asumiendo una velocidad lineal del gas de muestra de 25 cm/min, para la tubería de 0.21 cm de diámetro interno de este estudio, se tendrá el siguiente caudal máximo:

$$Q_{\max} = (25 \text{ cm/min}) (3.1416) \left(\frac{2.16}{2} \text{ cm}\right)^2 = 91.61 \text{ cm}^3/\text{min}$$

El tiempo estimado para la recolección de la muestra es de tres minutos, lo cual se puede verificar por medio del control de la presión como se indica al inicio de este capítulo.

- ***Cantidad de la resina adsorbente a utilizar en la trampa***

En esta parte se selecciono el criterio de volumen como se menciona al inicio del capítulo, donde se destinó a cada adsorbente 0.18 cm^3 del volumen total de la tubería y se utilizo el parámetro de densidad de empaque para calcular la cantidad de cada adsorbente que se debe agregar para contener ese volumen. La densidad de empaque difiere de la densidad de caída libre en que la primera toma en cuenta la relación entre el diámetro interno específico del tubo y el tamaño de la malla (mesh) del material absorbente, mientras que la segunda no. Algunas de las propiedades físicas de ambos Tenax TA y Carbopack X, se citan en la siguiente tabla, junto con la densidad de empaque.

Nombre del adsorbente	Tamaño mesh	Peso del adsorbente (mg)	Densidad de empaque (g/cm^3)	Área superficial (m^2/g)
Tenax TA	60/80	143	0.28	35
Carbopack X	60/80	290	0.58	240

TABLA 8: Propiedades físicas de los adsorbentes. La densidad de empaque ha sido evaluada para tubos de 4mm de DI. Tomada de [34].

De esta forma, la tubería estaría empacada de la siguiente manera: 0.057 gramos de Carbopack X y 0.329 gramos de Tenax, donde el Tenax (adsorbente 1) ocupa la parte frontal de la trampa y el Carbopack X (adsorbente 2) está localizado al final de la misma como se muestra en la figura 10. Tanto al inicio como al final del lecho se colocara una pequeña cantidad de lana de vidrio para asegurar que los adsorbentes no se salgan del lecho. Con este arreglo se busca que los contaminantes más ligeros (con dos a cinco átomos de carbono) queden atrapados en el Carbopack X y los más pesados (alrededor de siete a doce átomos de carbono) en el Tenax.

- *Agua en la muestra y afinidad de las resinas por el agua*

Los tamices moleculares de carbono como el Carboxen 569, Carboxen 1003 o Carbosieve S-III, son adsorbentes microporosos con un fuerte tamaño de poro y una alta área superficial, que en las primeras investigaciones para recolectar VOCs fueron utilizados con éxito, sin embargo es ahora un hecho comprobado que estos adsorbentes no son útiles para recolectar especies reactivas, ya que hidrocarburos ligeros como el 1,3-butadieno e isopreno se recuperan de forma incompleta y fueron encontradas pérdidas de hasta 80%, las cuales incluso ocurren casi inmediatamente después de la etapa del muestreo [30]. El Carbopack X es un nuevo material que en contraste con los otros negros de carbono grafitizados posee una alta área de superficie específica (ver tabla 8) y permite muestrear los compuestos ligeros reactivos como el 1,3-butadieno que con los tamices moleculares de carbono antes mencionados no es posible.

El Carbopack X para propósitos analíticos se caracteriza por ser un adsorbente no polar con una superficie física y químicamente homogénea, es altamente hidrofóbico, por lo que el agua no representará un problema significativo en la trampa.

El Tenax TA es un adsorbente bastante hidrofóbico y se caracteriza por tener una alta estabilidad térmica, así que el problema con respecto a la interferencia del agua no es muy significativo.

4.3.2 Etapa II: Desorción de los analitos en el lecho adsorbente

En etapa II de desorción de los contaminantes, proceso que se consigue por medio de un aumento de la temperatura a 96 °C, el cual asegura que la mayor parte de los compuestos orgánicos con menos de alrededor 12 átomos de carbono y cuyos puntos de ebullición atmosférica son de hasta aproximadamente 96 °C, serán liberados para ser llevados al detector del sistema cromatográfico.

En la práctica para alcanzar esta temperatura se volverá a utilizar un frasco Dewar, el cual estará conteniendo agua destilada calentada previamente a esta temperatura para que llegado el momento en el cual ya han sido atrapados los contaminantes en el lecho, puedan ser liberados por este aumento de temperatura y lleguen a la columna cromatográfica, ahora sí, en cantidad suficiente para ser separados de forma efectiva y luego cuantificados.

En esta segunda etapa una vez más se utilizaron las tablas de volumen de avance, para

determinar la temperatura necesaria para liberar los analitos de interés fuera de la resina adsorbente (revisar el uso de estas tablas ya abordado en la sección 4.3.1.2). Esta temperatura debe ser menor que la máxima temperatura de la resina adsorbente, y lo es, dado que la máxima temperatura establecida para el Tenax TA es de 300 °C y de 330 °C para el Carbopack X, de esta manera se sabe que los adsorbentes no van a sufrir degradación por el calentamiento.

Actualmente se están estudiando una serie de nuevos adsorbentes cada vez mejores para las aplicaciones de desorción térmica, sin embargo se ha procurado utilizar aquellos sobre los cuales existe una buena cantidad de investigaciones y caracterizaciones previas del material para evitar interferencias o comportamientos inesperados de los analitos en el lecho. Lo interesante de esta trampa es que su diseño permite empacarla fácilmente con nuevos materiales a medida se desarrollen las mediciones y que se necesiten estudiar otros tipos de compuestos.

Capítulo 5

5.1 Conclusiones

Un método alternativo para calentar la trampa a más de 100°C es por medio de un espiral (enrollado en toda la trampa para evitar condensación) con un termistor y forrado con papel aluminio, ya que un calentamiento similar al propuesto en este trabajo pero con un agente químico tolerante a las altas temperaturas como por ejemplo la glicerina o parafina podría presentar problema en el momento de manipular la trampa por la temperatura que se puede alcanzar y el recipiente necesario para no tener un accidente, al mismo tiempo que podría generar contaminación si no se es cuidadoso. Incluso para bajar rápidamente la temperatura es más recomendable el espiral antes mencionado, dado que por ejemplo con la glicerina sería más difícil hacer los cambios de temperatura drásticos que se utilizan en esta técnica.

El uso de la alta temperatura sirve no solamente para desorber los compuestos, sino para limpiar la trampa. Por otro lado, con utilizar agua caliente únicamente para desorber los VOCs, es suficiente para este tipo de análisis.

La utilización de adsorbentes para el enriquecimiento de contaminantes en combinación con desorción térmica y cromatografía de gases es un técnica utilizada con mucho éxito a nivel mundial cuando se trata de analizar compuestos a niveles traza, tanto para cartuchos adsorbentes como para trampas criogénicas, sin embargo la selección es complicada debido a las diferentes propiedades físicas y químicas de cada uno y las posibles interacciones y degradaciones en el lecho que se pueden producir, por lo que se vuelve cada vez más necesario el estudio de nuevos materiales para realizar una adsorción con mayor pureza y generar materiales con superficies más homogéneas que superen algunos problemas de contaminación de muestras o degradación de la misma, ya que las correctas estimaciones de las emisiones de VOCs y su reducción dependerán de la calidad de los datos obtenidos y de la correcta aplicación de las estrategias de muestreo y métodos de análisis utilizados. Esto es particularmente importante en el caso de los inventarios de emisiones donde el resultado analítico para un pequeño volumen de aire se utiliza para describir mediciones a gran escala a nivel nacional o contaminación mundial, donde los pequeños errores analíticos pueden llevar a conclusiones totalmente erróneas.

Es importante a la hora de desarrollar un diseño como este conocer las condiciones ambientales en las cuales estarán inmersas las muestras y los contaminantes a ser determinados, pues los adsorbentes pueden ser aplicados a mediciones de los mismos compuestos, pero bajo condiciones de humedad relativa, presión o temperatura inapropiadas podrían no funcionar de forma efectiva. Es el caso del Tenax, utilizado en esta trampa, se seleccionó por que se ha comprobado que su desempeño para muestras provenientes de fuentes urbanas es muy bueno ya que solamente una fracción menor al 20% de VOCs queda sin identificarse cuando se usa en combinación con la cromatografía gaseosa; sin embargo este adsorbente no es el más indicado si las mediciones a tomar fueran de zonas rurales, ya que en tal caso, la fracción de VOCs sin identificar ascendería a cerca del 80% , la razón de esta discrepancia es que los compuestos orgánicos volátiles en los entornos urbanos surgen principalmente de las emisiones de los vehículos, mientras que las zonas rurales exhiben una mayor fracción de biogénicos y de VOCs oxigenadas.

5.2 Recomendaciones

Siempre es importante a pesar de existir valores guías como los volúmenes de avance, cálculos previos y protocolos internacionales de los cuales apoyarse, hacer varias pruebas previas a la cuantificación de los VOCs para comprobar el efectivo desempeño del método, hacer varias determinaciones de los VOCs concentrados en la trampa a diferentes temperaturas y caudales, para optimizar el método.

El sistema debe estar libre de contaminación, para esto se sugiere usar un blanco de gas humidificado antes de realizar las mediciones y verificar que no existe contaminación. Esto se debe hacer antes de iniciar cualquier análisis. Además se debe evitar el uso de tuberías que no sean de acero inoxidable, sellos que no sean de teflón o equipos que tengan componentes de goma, y todos aquellos materiales que estén en contacto con la muestra deben ser de grado cromatográfico o equivalente.

Los contenedores de acero inoxidable deben guardarse en lugares libres de contaminación con las válvulas bien cerradas y los tapones de seguridad colocados. Además no deben someterse a temperaturas extremas pues podría dañarse el recubrimiento interno.

Para realizar un buen control de calidad del procedimiento se sugiere realizar los siguientes parámetros de evaluación: blancos de helio y nitrógeno, estándar de verificación, muestra duplicada y coeficiente de correlación de la curva.

Referencias bibliograficas

- [1] USEPA (US Environmental Protection Agency. Technical Assistance Document for sampling and analysis of ozone precursors. (1998)
- [2] Moreno Grau, M. D. Toxicología Ambiental: evaluación del riesgo para la salud humana. Ed. Mc Graw Hill. Pp. 238-240. (2003).
- [3] Sillman, S. Overview: Tropospheric ozone and photochemical smog. In B. Sherwood Lollar, ed., Treatise on Geochemistry, Vol.9: Environmental Geochemistry, Ch.11, Elsevier, (2003).
- [4] Cortez, R. Informe anual de Calidad del aire 1999 Gran San Salvador. Laboratorio de Calidad Integral FUSADES. (2000).
- [5] Arriaga-Colina, J.L.; Martínez V. G.; Escalona S. S.; Martínez C. H.; Seila, R. L. Compuestos orgánicos volátiles en la ZMCM. En contaminación atmosférica. El colegio Nacional. García-Colín, L.; Varela J.R. Pp. 32-35. (1996).
- [6] Placet, M; Mann, C.O; Gilbert, R.O. Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review. Atmospheric Environment.34. pp. 2183-2204. (2000).
- [7] Guenther, A.; Geron, C.; Pierce, T.; Lamb, B; Harley, P.; Fall, R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America. Atmospheric Environment.34. Pp 2205-2230. (2002).
- [8] Sawyer, R.F.; Harley, R.A; Cadle, S.H.; Norbeck, J.M.; Slott, R.; Bravo, H. Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment. Atmospheric Environment. 34, pp. 2161-2181.
- [9] Coello C., Nolasco D., Pérez, Gómez Escoto R., Pichinte R., Hernández P.A. and Pérez N. M.. VOCs in the urban atmosphere of San Salvador, El Salvador, Central América. Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 07633 (2005).
- [10] Bueno-López, M.E. Evaluación temporal de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en dos sitios de la zona metropolitana de la ciudad de México (ZMCM). División de Estudios de Postgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM. Pp. 20-38. (2005).

- [11] Fujita, E.M., Campbell D.E., Validation and application protocol for source apportionment of photochemical assessment monitoring stations (PAMS) ambient volatile organic compound (VOC) data, Final report, Desert Research Institute, Division of atmospheric Sciences, Pp 2-3, 2-4.(Agosto 2003).
- [12] Arriaga J.L, Martínez G., Escalona S. S., Instituto Mexicano del Petróleo; Seila L. R., U.S. Environmental Protection Agency, Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la ZMVM, Pp, 32-33.
- [13] Navazo M., Durana N., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M.C. y Gangoiti G., caracterización de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales de la c.a.v. 1995-2003, Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela de Ingenieros de Bilbao. Universidad del País Vasco. C/ Alameda de Urquijo s/n. E-48013 Bilbao, España. Pp 1-2.
- [14] Wagner, J. R. The New York State Energy Research and Development Authority, Alternative Fuels for Vehicles Fleet Demonstration Program, Final Report, Volume 2 Appendices, Pp C.1-C.6. (Junio, 1997).
- [15] Caplain I., Cazier F., Nouali H. Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars, (2005).
- [16] Zavala M., Herndon S. C., Slott R. S., Dunlea E. J. Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-2003 field campaign. (2006).
- [17] Chang Chin-Chung, Wang Jia-Lin, Liu Shaw-Chen. Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators.(2006).
- [18] U.S EPA, Method TO-12, Method for the determination of non-methane organic compounds (NMOC) in ambient air using cryogenic preconcentration and direct flame ionization detection (PDFID).

- [19] De Nevers, N. Ingeniería de Control de La Contaminación del Aire. Ed. Mac Graw Hill Pp. 304. (1998)
- [20] Sánchez, L. Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad. Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba. www.uco.es/~iq2sagrl/TranspAdsGases.pdf.
- [21] Gamboa, N. Adsorbentes empleados en monitoreo de aire. Departamento de Ciencias, Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú. www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/B1-201.pdf.
- [22] Montoro, A. P. Compostos orgánicos volátiles a l'atmosfera. Pp.5. (2004).
- [23] Mc Nair H. M., Bonelli E. J. Curso básico de cromatografía en fase de gas. Varian aerograph 2700 mitchell drive/walnut creek/california 94598. Pp V-10.
- [24] Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá. Adsorción de gases sobre sólidos. www2.uah.es/farmacia/programas/fisicoquimica/superficies/64adsorción.pdf
- [25] Martínez, J. M. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. Universidad de Alicante (1990).
- [26] Scientific Instrument Services, Inc. Supplies and Services for Mass Spectrometers, Gas Chromatographs and Liquid Chromatographs. <http://www.sisweb.com/index/referenc/bv-hyd.htm>.
- [27] Král'ovičová E, Hrivňák J, Tölgyessy P. Determination of benzene in air by microcolumn adsorption and thermal desorption in GC inlet. Petroleum & Coal 48 (1), 61-65, (2006).
- [28] Wang D. K. W., Austin C. C. Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. Pp 1089-1097. (2006).
- [29] U.S Environmental Protection Agency, VOC Emissions by Source for 1993 & 2008, Maintenance Plans for Redesignated Ozone Nonattainment Areas.

- [30] Dettmer, K., Engewald W. Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. Pp 491-499. (2002).
- [31] Wu C., Feng C., Lo Y., Lin T. Determination of Volatile Organic Compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption GC/MS. Pp 73-74. (2004).
- [32] Harper M. Sorbent trapping of Volatile Organic Compounds from air. Pp. 132-133. (2000).
- [33] Rowland F. La práctica de la cromatografía de gases. División de Avondale Hewlett-Packard. Segunda Edición, 1977.
- [34] Brown J., Shirey B. A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications. Technical report, SUPELCO.

GLOSARIO

Presión absoluta:

Presión medida con referencia a la presión cero absoluto (diferente a la presión atmosférica), usualmente expresada como libras fuerza por pulgadas cuadradas (psi).

Criogénico:

Sustancia usada para obtener temperaturas muy bajas en la trampa en el sistema de análisis de NMOC. Los criogénicos típicos son argón (b.p-185-7), oxígeno líquido (b.p-183.0), nitrógeno líquido (b.p. -195.8 °C) y CO₂ líquido (b.p -78.5 °C).

Calibración dinámica:

Calibración en un sistema analítico con concentraciones de contaminantes que son generadas en una dinámica, como por ejemplo, por método cuantitativo, con una velocidad de dilución de flujo de alta concentración de gas estándar con gas zero.

EKMA:

Modelo empírico cinético de aproximación; un modelo empírico que procura relacionar concentraciones ambientales por la mañana de NMOC y NO_x con el consiguiente pico de ozono en las zonas más altas del aire, usado por agencias ambientales para controlar el grado de reducción de hidrocarburos necesario para alcanzar cumplir con la norma de calidad de aire que dictan los estándares para ozono.

Presión de calibración:

Presión medida con referencia a la presión atmosférica (y opuesta como la presión absoluta). Presión de calibración zero (o psig) es igual a la presión atmosférica, o 14.7 psi (101 kPa).

In situ:

En el lugar; las mediciones obtenidas in situ son obtenidas de forma directa, por análisis en el punto.

Muestreo integrado:

Una muestra obtenida uniformemente sobre un período específico de tiempo y que es representativa del promedio de niveles de contaminantes durante el mismo período de tiempo.

NMOC:

Compuestos orgánicos no-metano medidos por detector de ionización por flama, excluyendo al metano.

PpmC:

Concentración en unidades de partes por millón de carbono, para un compuesto específico, ppmC es equivalente a partes por millón por volumen (ppmV) multiplicadas por el número de átomos de carbono en el compuesto.

Muestreo:

El proceso de separar o aislar una porción representativa de un ambiente de la atmósfera, con o sin la simultánea separación de componentes seleccionados para el subsiguiente análisis.

Sistema de concentración de la muestra:

Sistema cuyas características permitan concentrar compuestos con presión de vapor mayor que 10^{-1} Torr a 25° C a 760 mm de Hg.

Trampa de pre concentración criogénica:

Sistema que permita rápidamente atrapar compuestos a temperaturas por debajo de la ambiental y también, rápidamente, caliente y libere los compuestos atrapados utilizando un gas acarreador.