



UNIVERSIDAD DE A CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MEDIO AMBIENTE

Métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire

MEMORIA DE TRABAJO FIN DE GRADO
Grado de Química
Universidad de A Coruña
Nerea Pérez Juárez
Julio 2012



UNIVERSIDAD DE A CORUÑA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

El Prof. Dr. Darío Prada Rodríguez, Catedrático de Universidad *del Departamento de Química Analítica de la Universidad de A Coruña,*

CERTIFICA

Que el trabajo titulado *“Métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos en aire ”* fue realizado por la estudiante del Grado en Química de la UDC Dña Nerea Pérez Juárez y que como Tutor Académico del mismo autoriza su presentación como memoria de Trabajo de Fin de Grado a fin de que sea juzgado por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expido y firmo la presente en la ciudad de A Coruña el veinte de julio de dos mil doce.

RESUMEN

El presente trabajo pretende comparar dos métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos en muestras de aire. Uno de ellos se basa en la cromatografía de gases con detección de ionización de llama mientras que el otro se basa en la cromatografía de gases con detección de fotoionización. Dicha comparativa se evaluará basándose en el cálculo de diferentes parámetros analíticos así como la aplicación de dos tipos de pruebas de significación a los datos de las muestras recogidas y analizados con ambos equipos durante una semana de muestreo. Además, se evaluarán los perfiles semanales de estos compuestos orgánicos volátiles junto con otros precursores de ozono.

RESUMO

Este traballo pretende comparar dous métodos semiautomáticos para a medida de benceno, tolueno e xilenos en mostras de aire. Un deles baséase na cromatografía de gases con detección de ionización de chama mentres que o outro baséase na cromatografía de gases con detección de fotoionización. A dita comparativa avaliarase baseándose no cálculo de diferentes parámetros analíticos así como a aplicación de dous tipos de probas de significación aos datos das mostras recollidas e analizados con ambos os dous equipos durante unha semana de mostraxe. Ademais, avaliaranse os perfís semanais destes compostos orgánicos volátiles xunto con outros precursores de ozono.

ABSTRACT

This work tries to compare two semi-automatic methods for the measurement of benzene, toluene and xylenes in air samples. One of them is based on gas chromatography with ionization detection and another one is based on gas chromatography with photoionisation detection. This comparison will be evaluated based on different analytical parameters calculation and the application of two significance tests of data of the samples collected and analysed with the two instruments during a sampling week. Also, weekly profiles of volatile organic compounds and other ozone precursors will be evaluated.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	1
1.1 La atmósfera y los compuestos orgánicos volátiles	5
1.1.1 La atmósfera	5
1.1.2 Los compuestos orgánicos volátiles (COV)	7
1.1.3 Los COV en la atmósfera	8
1.2 Legislación	11
1.3 Muestreo y determinación	14
1.3.1 Técnicas de muestreo y preconcentración para la determinación de COV en muestras de aire	14
1.3.2 Tipos de materiales adsorbentes	18
1.3.3 Técnicas de desorción	19
1.3.4 Técnicas de análisis: cromatografía de gases	20
1.3.5 Equipos para análisis automáticos en continuo de COV en muestras de aire	22
2. OBJETIVOS	23
3. METODOLOGÍA	27
3.1 Compuestos a analizar y sus características	31
3.1.1 Benceno	31
3.1.2 Tolueno	32
3.1.3 Xilenos	33
3.2 Lugar y periodo de muestreo	34
3.3 Equipos e instrumentación	35
3.3.1 Sistema cromatografico semi-automático para la determinación de COV precursores de ozono	36
3.3.2 Analizador de benceno, tolueno y xilenos (BTX)	41
4. RESULTADOS	45
4.1 Composición de las muestras	49
4.1.1 Alcanos	52
4.1.2 Alquenos	54
4.1.3 Isopreno	55
4.1.4 Aromáticos	56
4.1.5 Sumatorio de COV durante la semana de estudio	58
4.2 Estudio de las posibles fuentes de COV	58
4.3 Comparación de métodos	61
4.3.1 Diferencias entre ambos métodos	61
4.3.2 Análisis estadístico de los resultados	63
5. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Capas de la atmósfera (http://www.atmosfera.cl)	5
Figura 2. Canister (http://www.comercialaralco.com)	16
Figura 3. Captador pasivo (http://www.sigmaaldrich.com)	16
Figura 4. Cartuchos rellenos de adsorbentes sol. (http://www.directindustry.es)	17
Figura 5. Benceno	31
Figura 6. Tolueno	32
Figura 7. Xilenos	33
Figura 8. Estación de inmisión IUMA	34
Figura 9. Localización de IUMA	35
Figura 10. Analizadores automáticos	36
Figura 11. Analizador de COV	38
Figura 12. Esquema de funcionamiento del cromatógrafo de gases	38
Figura 13 Rampa de temperaturas del horno cromatográfico	39
Figura 14. Cromatograma patrón en columna PLOT	40
Figura 15. Cromatograma patrón en columna BP1	40
Figura 16. Analizador automático BTX	42
Figura 17. Esquema de funcionamiento analizador automático BTX	43
Figura 18. Rampa de temperaturas del horno del analizador BTX	43
Figura 19. Cromatograma patrón BTX	44
Figura 20. Porcentaje de COV por familias	51
Figura 21. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los alcanos	54
Figura 22. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los alquenos	55
Figura 23. Evolución horaria del isopreno	56
Figura 24. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los aromáticos	58
Figura 25. Representación del sumatorio de COV	58
Figura 26. COV presentes en las emisiones por evaporación de gasolina	59
Figura 27. COV destacados de la emisión de hidrocarburos por tubos de escape	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. COV que se recomienda empezar a medir (Real Decreto 102/2011)	14
Tabla 2. Tipos y características de los adsorbentes utilizados para el muestreo de COV en el aire	19
Tabla 3. COV que se estudian en este trabajo	31
Tabla 4. Características de los xilenos	33
Tabla 5. Límites de detección (LD) Autosystem XL en ppbv	41
Tabla 6. LD analizador BTX en ppbv	44
Tabla 7. Valores obtenidos para cada uno de los COV determinados en ppbv	50
Tabla 8. Composición típica de una gasolina y de sus emisiones por evaporación	59
Tabla 9: Valores de concentración promedio diarios obtenidos por ambas técnicas	61
Tabla 10 Comparativa de parámetros de ambos métodos	62
Tabla 11. Parámetros estadísticos Benceno	64
Tabla 12. Parámetros estadísticos Tolueno	65
Tabla 13. Parámetros estadísticos m+p-Xilenos	65
Tabla 14. Parámetros estadísticos o-Xileno	66

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

ÍNDICE

1.1 La atmósfera y los compuestos orgánicos volátiles	5
1.1.1 La atmósfera	5
1.1.2 Los compuestos orgánicos volátiles (COV)	7
1.1.3 Los COV en la atmósfera	8
1.2 Legislación	11
1.3 Muestreo y determinación	14
1.3.1 Técnicas de muestreo y preconcentración para la determinación de COV en muestras de aire	14
1.3.2 Tipos de materiales adsorbentes	18
1.3.3 Técnicas de desorción	19
1.3.4 Técnicas de análisis: cromatografía de gases	20
1.3.5 Equipos para análisis automáticos en continuo de COV en muestras de aire	22

1.1 LA ATMÓSFERA Y LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES

1.1.1 La atmósfera

La atmósfera es la envoltura gaseosa que envuelve la Tierra, cuyo espesor ha sido fijado en unos 10.000 km. Su importancia es esencial para la vida en nuestro planeta, constituye una fuente tanto de oxígeno como de dióxido de carbono para los seres vivos y aporta también el nitrógeno necesario para que las bacterias fijadoras lo incorporen al ciclo de la vida.

Hay diversas clasificaciones de la atmósfera, si bien, la más tradicional y aceptada es la basada en la temperatura (figura 1).

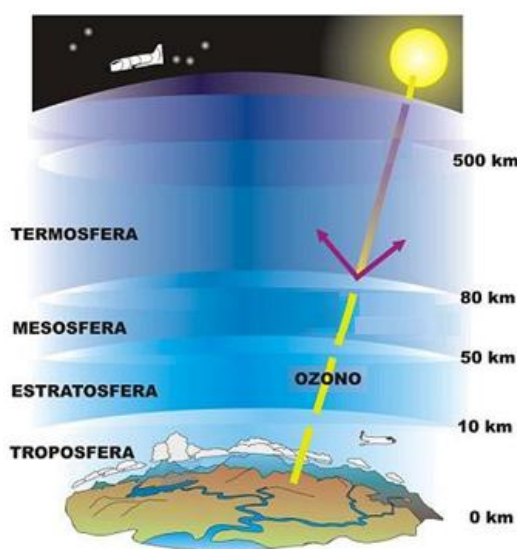


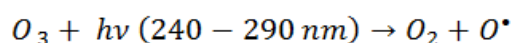
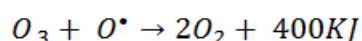
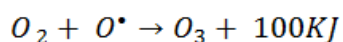
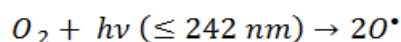
Figura 1. Capas de la atmósfera (<http://www.atmosfera.cl>)

De acuerdo con esta clasificación la capa más cercana a la tierra recibe el nombre de troposfera y se extiende hasta una altitud aproximada de 12 km. Esta capa contiene el 85% de la masa total de la atmósfera. En esta capa, tienen lugar los fenómenos meteorológicos y prácticamente la totalidad del ciclo hidrológico que se desarrolla en la atmósfera. Además, ésta es la región donde nosotros vivimos y en la cual se emiten los compuestos químicos producidos antropológicamente.

A unos 10-12 km de altura se alcanza un mínimo de aproximadamente 210 K que se considera el límite de la troposfera (tropopausa). En esta región se concentran la mayoría de las sustancias contaminantes que se emiten a la atmósfera, entre ellos, los analitos a estudiar en este trabajo, los compuestos orgánicos volátiles (COV), y en esta capa se producen también la mayoría de las reacciones en las que éstos participan.

Introducción y antecedentes

La siguiente capa es la estratosfera, la altitud exacta a la que finaliza la troposfera y empieza la estratosfera varía con la estación del año y con la latitud, pero se considera que esta capa abarca desde los 10 a los 50 km de altitud. En la estratosfera la temperatura se incrementa con la altitud hasta aproximadamente 270K. El motivo del aumento de temperatura se debe principalmente a una secuencia de reacciones fotoquímicas fuertemente exotérmicas¹.



Esta secuencia es iniciada por la ruptura homolítica del oxígeno molecular. La radiación con una longitud de onda inferior a 240 nm es prácticamente absorbida por los constituyentes de las capas superiores de la atmósfera, sin embargo en la parte superior de la estratosfera la concentración de oxígeno molecular es lo suficientemente alta como para que se produzca su disociación. El resultado de esta reacción es la formación de dos átomos de oxígeno que se combinan con oxígeno molecular para producir ozono en un proceso muy exotérmico. El ozono también reacciona con átomos de oxígeno, en una reacción muy exotérmica produciendo dos equivalentes de oxígeno. Además el ozono molecular absorbe radiación entre 240 y 290 nm regenerando átomos y moléculas de oxígeno.

Una particularidad muy importante de la estratosfera es que en su mitad inferior, aproximadamente a unos 25 km de altitud, la concentración de ozono es máxima, es lo que se conoce como la capa de ozono.

La siguiente región, la región comprendida entre los 50 y los 80 km se denomina mesosfera y en esta capa se produce un nuevo descenso de la temperatura con la altura, debido a la ausencia de especies absorbentes de radiación.

Finalmente a alturas superiores se encuentra la termosfera donde la temperatura aumenta rápidamente, llegando a 2000 K a unos pocos de miles de km.

¹ Larson, R.A.; Weber, E.J. (1994). "Reactions mechanisms in environmental organic chemistry." Lewis Publishers. Gran Bretaña.

1.1.2 Los compuestos orgánicos volátiles (COV)

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son unos de los contaminantes más comunes en el medio ambiente. Dentro de los COV se agrupan: alcanos y alquenos, aldehídos y cetonas, benceno, tolueno y sus derivados alquilados y halogenados y compuestos naturales como terpenos e isopreno.

La Agencia de Protección de Medio Ambiente de los Estados Unidos² (US EPA, *United States Environmental Protection Agency*) y la Organización Mundial de la Salud (OMS) define COV como cualquier compuesto orgánico con 15 o menos átomos de carbono en su estructura, que tenga una presión de vapor superior a 10 Pa a 25°C, con un punto de ebullición inferior a 260°C en condiciones de presión atmosférica. Se excluyen el metano, el CO, el CO₂ y los compuestos organometálicos³.

En la legislación europea también se recogen distintas definiciones para los COV. Así la Directiva 1999/13/CE⁴ define compuesto orgánico volátil como compuesto orgánico que tenga una presión de vapor de 0.01 kPa o superior a una temperatura de 293.15 K. Mientras las Directivas 2002/3/CE⁵ y 2008/50/CE⁶ los definen como compuestos procedentes de fuentes antropogénicas y biogénicas, distintos de metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar.

Debido a su elevada presión de vapor estos compuestos se encuentran en la atmósfera en fase gas, aunque también pueden sufrir algún proceso de adsorción sobre el particulado.

² US EPA, United States Environmental Protection Agency. "An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ)".

³ Kotzias, D. y Spartá, C. (1993). "VOCs and water pollution in Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment." Bloemen, H.J.T. y J. Burn. Blackie Academic & Professional. Chapman and Hall. Glasgow.

⁴ Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L85, 1-22.

⁵ Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de febrero de 2002 relativa al ozono en el aire ambiente. L67, 299-306.

⁶ Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L152, 1-44.

Como ya se ha descrito, los COV pueden ser emitidos a la atmósfera a partir de fuentes biogénicas o naturales y de fuentes antropogénicas, es decir, dependientes de la actividad humana.

Las fuentes de emisión biogénicas más importantes son la vegetación, los océanos, los suelos y sedimentos, los depósitos geológicos de fósiles, la descomposición microbiana de material orgánico y las emisiones procedentes de los volcanes⁷.

Las fuentes antropogénicas están más localizadas que las biogénicas y se dividen en fuentes estacionarias y fuentes móviles. Entre las fuentes estacionarias destacan las derivadas de usos domésticos (cocinar, pintar una pared, empleo de calefacción, uso de productos químicos, barnices...)⁸ de usos comerciales e industriales (fábricas de disolventes, refinerías e industrias petroquímicas...) y de los procesos de obtención de energía, como emisiones de centrales térmicas. Las emisiones procedentes del tráfico rodado constituyen la principal contribución de COV por fuentes móviles.

Las emisiones de COV, tanto de origen natural como antropogénico, se distribuyen entre la atmósfera, las aguas, los suelos y los sedimentos.

La atmósfera es la principal receptora de las emisiones gaseosas mientras que aguas y suelos lo son de las descargas de los efluentes líquidos.

1.1.3 Los COV en la atmósfera

Los COV están presentes en la atmósfera desde que la aparición de las plantas y microorganismos posibilitó la conversión de determinados gases, procedentes de procesos geológicos, en moléculas orgánicas. Desde entonces los COV han formado parte del ciclo del carbono con un contenido limitado de los mismos en el aire, agua y el suelo. Pero la aparición del hombre ha ido modificando gradualmente el balance natural.

A partir de la revolución industrial del siglo XIX, la cantidad de residuos emitidos por actividades antropogénicas ha aumentado hasta el punto en el que sus efectos se hacen notar de forma evidente.

⁷ Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., L., K., Lerdau, M., McKay, W.A., T., P., Sholes, B., Steinbrecher, R., Tallmraju, R., Taylor, J. y Zimmerman, P. (1995). "A global model of natural volatile organic compounds emissions". *Journal of Research* 100, 8873-8892.

⁸Friedrich, R., Obermeier, A., (1999). Anthropogenic emissions of volatile organic compounds en "Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere". Academic Press, Lancaster (U.K).

Los COV liberados en la atmósfera pueden permanecer en ella tiempos muy variables, el tiempo de vida media puede oscilar entre varios minutos para ciertos compuestos mientras que otros pueden permanecer en la atmósfera cientos de años.

Una vez emitidos a la atmósfera, los COV experimentan cuatro tipos de procesos principales⁹:

- Dispersión: Bajo este término se engloban los procesos de difusión y transporte causados por los movimientos turbulentos y por la circulación de las masas de aire. Estos fenómenos producen una considerable dilución de las emisiones y distribuyen los COV a diferentes alturas de la atmósfera.
- Transformaciones físicas: Los COV pueden condensar sobre partículas atmosféricas, adsorberse sobre su superficie o disolverse en gotas de agua.
- Reacciones químicas: Transforman los COV en moléculas orgánicas o inorgánicas que a su vez pueden sufrir transformaciones físicas o procesos de dispersión.
- Deposición: Transfiere los COV de la atmósfera a los reservorios de suelo y agua.

La necesidad de vigilar las concentraciones de COV en el aire ambiente derivan de tres factores¹⁰:

- Su propia toxicidad.
- El papel clave que los más reactivos juegan en la formación de oxidantes fotoquímicos.
- Su importancia como precursores de partículas finas en áreas urbanas, especialmente los hidrocarburos aromáticos y sus productos de oxidación.

Algunos COV son gases invernadero activos y pueden contribuir al cambio climático, existen evidencias de que las reacciones de COV con radicales OH[•] pueden aumentar la concentración global de metano, pues la principal vía de eliminación de este compuesto es

⁹ Verónica Fernández-Villarrenaga Martín (2002) "Desarrollo de metodologías para el análisis de compuestos orgánicos volátiles (COV) en matrices ambientales" Tesis Doctoral. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.

¹⁰ Medidas de compuestos orgánicos volátiles atmosféricos en la C.A.P.V. I. Técnicas de medida y presentación de resultados (1999). Servicio Central de Publicaciones del Gobierno Vasco.

su reacción con OH^\bullet pero, al ser consumido por los COV, no queda disponible suficiente cantidad para reaccionar con el metano¹¹.

Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos

Los BTEX son una fracción aromática de los compuestos orgánicos volátiles que se caracterizan por encontrarse en forma de vapor a temperatura ambiente y por ser insolubles en agua pero muy solubles en otras sustancias. Este alto poder disolvente hace que dichos compuestos, sobre todo tolueno y xilenos, sean muy requeridos por la industria¹².

Los BTEX pueden proceder de fuentes naturales (incendios forestales o emisiones volcánicas) o antropogénicas, siendo estas últimas las más importantes. El hecho de que se encuentren de manera natural en el petróleo y en sus derivados hace que la mayoría de procesos de combustión de hidrocarburos (tanto ligados a la industria como al tráfico rodado) sean importantes fuentes de emisión de estos compuestos.

A estas fuentes hay que añadir los procesos industriales que los emplean como intermediarios para la fabricación de otros productos, así como, el humo del tabaco como otras de las principales fuentes emisoras de estos COV¹³.

Los riesgos para la salud asociados a la exposición ocupacional a BTEX han sido analizados ampliamente pero existen dudas si los efectos adversos pueden ser extrapolables a los casos de exposiciones ambientales prolongadas a bajas dosis, en especial en la población infantil dada su alta vulnerabilidad a los efectos tóxicos de los contaminantes ambientales¹⁴.

La exposición ambiental al benceno es un problema de salud pública importante. Hay que destacar su carácter cancerígeno, catalogado como cancerígeno categoría A por la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer (IARC)¹⁵. El benceno es un contaminante

¹¹ Navazo M, Durana N., Alonso L., García J.A., Ilardia J.L., Gómez M.C., M.C., Gangoiti G. (2005) "Caracterización de COV atmosféricos en áreas industriales, urbanas y rurales de la C.A.V. 1995-2003".

¹² Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2007 Toxicological Profile for Benzene. Atlanta: US Public Health Services (2007) <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.html>.

¹³ Hinwodd AL, Berko HN, Farrar D, Galbally IE, Weeks IA. (2006) Volatile Organic Compounds in selected micro-environments. *Chemosphere*; 63:421-9.

¹⁴ "Evaluación de la exposición a BTEX en la población del Campo de Gibraltar"(2008) Escuela Andaluza de salud pública, Consejería de salud Junta de Andalucía.

¹⁵ International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs. (1987) Benzene. Lyon.

ambiental ubicuo y se han constatado efectos graves en la salud de los trabajadores expuestos al mismo¹⁶.

Además de los efectos cancerígenos del benceno también se han descrito otros daños en la salud asociados con la exposición a altas dosis de estos COV, tales como efectos respiratorios (asma), hematológicos (anemia, trombocitopenia, leucopenia, pancitopenia, anemia), inmunológicos, neurológicos y reproductivos y de desarrollo¹².

La respuesta de la población a la exposición a COV varía en función de sus características genéticas, estado de salud, estado nutricional y de la edad. Este es el caso de los niños, lo cuales podrían estar potencialmente a mayor riesgo que los adultos frente a la exposición a los contaminantes del aire, como los COV.

1. 2 LEGISLACIÓN

La primera ley referente a la contaminación atmosférica fue aprobada en el año 1955 en el congreso de los Estados Unidos. La *Air Pollution Control Act* (Ley de control de la polución del aire) no fue muy útil en lo referente a la prevención de contaminación pero si fue útil para que el gobierno estadounidense reconociese el problema de la contaminación atmosférica¹⁷.

No fue hasta 1970, a raíz de la aprobación de la Ley de Aire Limpio (*Clean Air Act*), donde se establecen los criterios sobre contaminación atmosférica, en EEUU.

La *Clean Air Act* se puede considerar como la primera ley acerca del control de la contaminación atmosférica en el mundo.

Sus principales líneas de actuación eran:

- Identificar los contaminantes atmosféricos.
- Demostrar que contaminantes eran responsables de cada efecto particular sobre la salud o el medio ambiente y en qué niveles.
- Determinar fuentes de contaminantes.
- Desarrollar estrategias de control.

¹⁶ US Environmental Protection Agency (1998).

¹⁷ Debora Pérez Rial (2004) "Aplicación de la desorción térmica al análisis de compuestos orgánicos volátiles (COV) en matrices ambientales" Tesis de licenciatura. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.

Introducción y antecedentes

Esta ley tuvo dos revisiones, una en 1977, año en el que se crea en Estados Unidos la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA. *Environmental Protection Agency*), y otra en 1990 que es la que sigue vigente hoy en día.

La *Clean Air Act*, estableció una lista de “contaminantes prioritarios” entre los que se incluyen algunos COV como benceno y tolueno, para los que dicta una legislación aplicable a aquellas fuentes que superen las emisiones de 10 toneladas al año para un compuesto individual y 20 toneladas al año para el sumatorio de los COV.

En España, la Directiva 96/62/CE¹⁸ sobre evaluación y gestión de la calidad del aire, también conocida como Directiva Marco, modificó la normativa existente anteriormente en el ámbito comunitario, adoptando un planteamiento general sobre la propia evaluación de la calidad del aire, fijando criterios para el uso y la exactitud en las técnicas de evaluación, así como la definición de unos objetivos de calidad que habían de alcanzarse mediante una planificación adecuada.

La Directiva Marco¹⁸ aportaba un planteamiento general que se concretó en las respectivas Directivas Hijas:

- Directiva 1999/30/CE¹⁹ relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente.
- Directiva 2000/69/CE²⁰ sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente.
- Directiva 2002/3/CE⁵ relativa al ozono en el aire ambiente.
- Directiva 2004/107/CE²¹ relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

¹⁸ Directiva 96/62/CE del Consejo, de 27 de Septiembre de 1996, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L296, 55-63.

¹⁹ Directiva 1999/30/CE del Consejo, de 22 de abril de 1999 relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L163, 41- 60.

²⁰ Directiva 2000/69/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de febrero de 2000 sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L313, 12-16.

²¹ Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 15 de Diciembre de 2004 relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente. Diario Oficial de las Comunidades Europeas L23, 3/16.

Estas directivas se incorporan a nuestro ordenamiento jurídico en la Ley 38/1972²² de protección del ambiente atmosférico. Recientemente ha sido sustituida por la Ley 34/2007²³ de calidad del aire y protección de la atmósfera, que aporta una nueva base legal para los desarrollos relacionados con la evaluación y gestión de la calidad del aire en España.

El fin último de esta ley es alcanzar unos niveles óptimos de calidad del aire para evitar, prevenir o reducir riesgos o efectos negativos sobre la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza.

Del mismo modo, la Directiva 2008/50/CE⁶ relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa modifica el anterior marco regulatorio comunitario, sustituyendo la Directiva Marco¹⁸ y las Directivas Hijas vigentes hasta ese momento.

Actualmente está en vigor el Real Decreto 102/2011²⁴ relativo a la mejora de calidad del aire que recomienda medir los COV pero solo establece valor límite para el benceno.

A continuación, en la tabla 1, se enumeran las sustancias precursoras de ozono que se recomienda empezar a medir en dicho Real Decreto.

²² Ley 38/1972 de 22 de diciembre, de protección del Ambiente Atmosférico. Boletín oficial del estado (BOE) 309, 23031-23034.

²³ Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. Boletín oficial del estado (BOE) 275, 46962- 46987.

²⁴ Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire. Boletín oficial del estado (BOE) 25. Sec. I. 9574-9626.

Tabla 1. COV que se recomienda empezar a medir (Real Decreto 102/2011²⁴)

Etano	trans-2-Buteno	n-Hexano	m+p-Xileno
Etileno	cis-2-Buteno	i-Hexeno	o-Xileno
Acetileno	1,3-Butadieno	n-Heptano	1,2,4-Trimetilbenceno
Propano	n-Pentano	n-Octano	1,2,3-Trimetilbenceno
Propeno	i-Pentano	i-Octano	1,3,5-Trimetilbenceno
n-Butano	1-Penteno	Benceno	Formaldehido
i-Butano	2- Penteno	Tolueno	
1-Buteno	Isopreno	Etilbenceno	

En cuanto a la ubicación de los puntos de muestreo, el RD 102/2011²⁴ diferencia los siguientes:

- Estaciones de fondo urbano: Deben situarse de forma que su nivel de contaminación refleje la contribución procedente de todas las fuentes situadas a barlovento de la estación con respecto a la dirección de los vientos dominantes. Siendo estos puntos de muestro representativos de varios kilómetros cuadrados.
- Rurales de fondo: Los puntos de muestreo no deberán estar influidos por las aglomeraciones o los emplazamientos industriales, es decir, situados a menos de cinco kilómetros.
- Aportaciones de fuentes industriales: Al menos un punto de muestreo se instalará a sotavento de la fuente con respecto a la dirección o direcciones predominantes a la zona residencial más cercana.

1.3 MUESTREO Y DETERMINACIÓN

1.3.1 Técnicas de muestreo y preconcentración para la determinación de COV en muestras de aire

El aire tiene características que hacen su muestreo muy complejo. Es un sistema heterogéneo compuesto por gases, líquidos y partículas sólidas en suspensión.

A la hora de realizar un análisis el muestreo²⁵ es crucial, debe permitir tomar muestras representativas evitando variaciones en la composición del aire.

Para la determinación de COV en aire es necesario realizar un muestreo y posterior preconcentración de los analitos, la técnica más utilizada consiste en muestrear en recipientes especiales para el aire, recogiendo los analitos en adsorbentes sólidos y posterior análisis *on-line*.

Para el muestreo de aire se pueden utilizar varios tipos de recipientes aunque los más utilizados son las bolsas de plástico y los recipientes de acero inoxidable²⁶.

Debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran los COV, no siempre es posible su detección directa con los detectores disponibles, y las muestras han de ser por tanto sometidas a procesos de muestreo con preconcentración antes del análisis.

A continuación, se citan las técnicas más comunes de preconcentración utilizadas²⁷.

- **Muestreo con canister:** Los canister (figura 2) son recipientes de acero inoxidable pasivados, de tamaño habitualmente entre 6 y 15 L, especialmente utilizados en el muestreo de COV apolares, para el control de las concentraciones de COV precursores de ozono en ambiente. La captación de muestras con canister presenta la ventaja de poder realizar el muestreo de forma desatendida y analizar varios canister conectados a un cromatógrafo de gases automático.

Permite además tomar muestras en distintos lugares y realizar los análisis en un mismo cromatógrafo de gases, también permite realizar análisis duplicados de la misma muestra en distintos sistemas analíticos, como por ejemplo, la confirmación de la identificación de compuestos con espectrometría de masas (EM). Sin embargo, aunque es un buen método de muestreo para COV apolares, es menos adecuado para compuestos de mayor peso molecular o compuestos polares, que se pueden perder o recuperar sólo en parte. Muchos autores indican la existencia de

²⁵ M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé (2009). "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compound in air samples." Trends in Analytical Chemistry, Vol.28, No. 3.

²⁶ D.K.W. Wang, C.C. Austin, (2006) Analytical and Bioanalytical Chemistry. N.386. Page 1089.

²⁷ Gobierno Vasco (2006). Departamento de Medio Ambiente y Ordenación del Territorio. Dirección de Planificación, Evaluación y Control Ambiental. "Campaña de medida de COV mediante muestreo activo con tubos adsorbentes".

ciertas reacciones químicas y adsorción de gases y partículas en las paredes de los canister, sobre todo cuando se muestrea en atmósferas contaminadas, con lo que se limita su aplicabilidad. También es frecuente problemas de condensación de agua en el canister cuando se toman muestras con humedad elevada.



Figura 2. Canister (<http://www.comercialaralco.com>)

- **Captadores pasivos:** Los captadores pasivos de COV en aire ambiente emplean habitualmente adsorbentes sólidos para retener y concentrar los compuestos de interés. Se trata de una técnica fácil de usar, ligera y barata que, mediante fenómenos de difusión y permeación, concentra los COV presentes en aire sobre el adsorbente sólido. El muestreo se realiza durante largos periodos de tiempo y posteriormente los COV se desorben en el laboratorio, con disolventes orgánicos o mezclas de ellos o por desorción térmica, para su análisis. Entre los inconvenientes más importantes destaca la incertidumbre del caudal equivalente del sistema de muestreo y su valor relativamente bajo, lo que limita su utilización en zonas donde las concentraciones de COV sean bajas. Además, la resolución temporal es limitada días/semanas y la precisión global es inferior a otras técnicas de muestreo activo, con un volumen de muestra controlado.

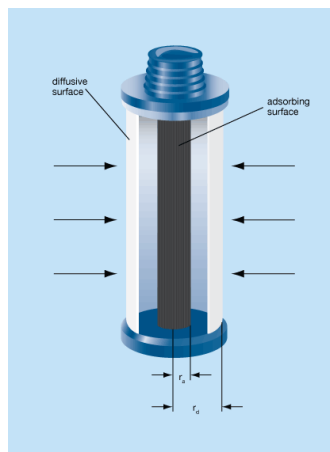


Figura 3. Captador pasivo (<http://www.sigmaaldrich.com>)

- Adsorción activa en cartuchos rellenos de adsorbentes sólidos: La adsorción activa sobre adsorbentes sólidos es una de las técnicas de muestreo integrado más utilizadas para la determinación de COV en aire ambiente, incluidos los hidrocarburos alifáticos, olefínicos, aromáticos y clorados. Consiste en bombear un volumen determinado de aire ambiente a través de un tubo relleno con un adsorbente sólido (figura 4), de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los compuestos de interés presentes en el aire ambiente. Se obtienen así valores de concentración que son promedios temporales, durante todo el período muestreo. Además, la adsorción activa sobre adsorbentes sólidos se emplea para preconcentrar la muestra.

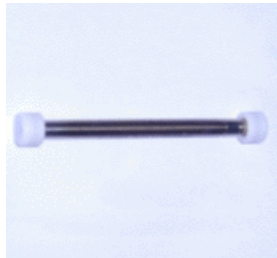


Figura 4. Cartuchos rellenos de adsorbentes sólidos (<http://www.directindustry.es>)

La legislación vigente en España el RD 102/2011²⁴ establece un valor límite para el benceno en inmisión que es $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ como promedio anual. El valor límite es el nivel fijado basándose en conocimiento científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos de un compuesto para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.

El método de referencia para la medición de benceno es el que se describe en la norma UNE-EN 14662:2006²⁸ "Calidad del aire ambiente, Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno".

²⁸ UNE-EN 14662: 2006 Calidad del aire ambiente, Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno.

Para la medida de las concentraciones de benceno, la normativa acepta los siguientes muestreos:

- Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases²⁹
- Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases³⁰
- Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ³¹

Las determinaciones serán representativas de un período de medida diario o semanal. Se asegurará una cobertura temporal mínima del 14% con muestras repartidas homogéneamente a lo largo del año y, en el caso de mediciones diarias, en diferentes días de la semana.

1.3.2 Tipos de materiales adsorbentes

Por lo general tanto el muestreo activo como pasivo pueden emplear el mismo material adsorbente²⁹ y las mismas técnicas de desorción. A la hora de elegir un adsorbente se debe tener en cuenta, la fuerza de las interacciones analito-adsorbente, tanto a la hora de retener el analito como de liberarlo, coste y facilidad del uso.

El adsorbente ideal para preconcentrar COV también debe tener una alta capacidad de retención para los compuestos de interés, desorción completa de ellos a temperaturas moderadas, sin generación de interferencias y ninguna retención de vapor de agua.

Entre los adsorbentes disponibles comercialmente están los polímeros porosos como Tenax®, Chromosorb®, Porapak®, etc.

Uno de los más utilizados para el muestreo de COV en aire es el Tenax® (óxidos de polifenilos) debido a la baja afinidad por el vapor de agua y su estabilidad (350°C) dando lugar a un bajo sangrado durante la desorción térmica.

²⁹ UNE-EN 14662-1 Calidad del aire ambiente, Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 1: Muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases.

³⁰ UNE-EN 14662-2 Calidad del aire ambiente, Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 2: Muestreo por aspiración seguido de desorción por disolvente y cromatografía de gases.

³¹ UNE-EN 14662-3 Calidad del aire ambiente, Método normalizado de medida de las concentraciones de benceno. Parte 3: Muestreo automático por aspiración con cromatografía de gases in situ.

En la tabla 2 se indican algunos de los adsorbentes más utilizados así como el intervalo de aplicación en función del número de átomos de carbono del compuesto³².

Tabla 2. Tipos y características de los adsorbentes utilizados para el muestreo de COV en el aire

Adsorbente	Tamaño de malla	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Densidad (gmL ⁻¹)	T _{máx} (°C)	Aplicación
Carbones Grafitizados					
Carbotrap	20/40	100	0.36	400	C ₅ -C ₁₂
Carbotrap C	20/40	10	0.72	400	C ₁₂ -C ₂₀
Carbón tamiz molecular					
Carbosieve S-III	60/80	820	0.61	400	C ₂ -C ₅
Polímeros porosos					
Tenax [®]	60/80	35	0.25	350	C ₅ -C ₂₆

Una vez que están los compuestos retenidos en el adsorbente es necesaria una nueva etapa de desorción para poder introducir los analitos de interés en el sistema cromatográfico.

La desorción puede realizarse mediante extracción por disolventes o utilizando desorción térmica.

1.3.3 Técnicas de desorción

La desorción³¹ de los compuestos retenidos en el adsorbente se debe realizar de manera eficiente mediante, extracción con disolventes o desorción térmica.

- Extracción con disolventes: Consiste en hacer pasar un disolvente que introduzca los analitos en el equipo de análisis. Es la técnica más común en procesos de captación pasiva, y la mejor técnica para compuestos termolábiles. Presenta la limitación por pérdidas de muestra y la posterior concentración del disolvente para conseguir un límite de detección aceptable

³² Vanesa Juncal Bello (2006). "Método semi-automático para la medida en continuo de precursores de ozono no aire" Tesis de Licenciatura. Departamento de Química Analítica. Universidade da Coruña.

- Desorción térmica: Es una técnica que permite extraer los compuestos volátiles de una matriz no volátil (o adsorbente) calentando la matriz/muestra con una corriente de gas inerte. Entre las ventajas de esta técnica está su rapidez y limpieza, la poca manipulación de la muestra y la posibilidad de realizar una concentración de analitos si se acopla a un sistema de criogénico, lo que permite alcanzar muy buenas sensibilidades. Entre sus desventajas se pueden mencionar la posibilidad de que tanto los analitos como los adsorbentes se puedan descomponer térmicamente y la imposibilidad de realizar varios análisis de la misma muestra, ya que una vez que ésta ha sido desorbida se pierde.

1.3.4 Técnicas de análisis: cromatografía de gases

El elevado número y variedad de compuestos y los bajos niveles de concentración en los que se encuentran muchos de ellos, complica mucho los análisis³³ y requiere instrumentos de alta sensibilidad y resolución³⁴. A pesar de los progresos realizados en las técnicas espectroscópicas para los análisis de COV, las técnicas más utilizadas para los análisis de aire ambiente se basan en la cromatografía de gases.

Cromatografía de gases

Para la identificación adecuada de los COV presentes en una muestra, éstos deben separarse de forma correcta y la cantidad de materia que emerge de la columna debe ser suficiente como para ser detectada por el sistema de detección utilizado.

Las columnas cromatográficas que se utilizan para análisis de COV son columnas capilares de paredes recubiertas con gel de sílice como fase estacionaria (*WCOT, Wall Coated Open Tubular*) o columnas tubulares abiertas de capa porosa con alúmina como fase estacionaria (*PLOT, Porous Layer Open Tubular*).

Para evitar el solapamiento de los picos que se observa en los cromatogramas de muestras complejas, se pueden utilizar dos columnas cromatográficas en el mismo cromatógrafo.

³³ Gómez M.C. Durana N., Navazo M., García J.A. Ilardia J.L. (2004) "Application of validation data test from an on-line volatile organic compounds analyser to the detection of air pollution episodes en urban areas" *Analytical Chemical Acta* 524 41-49.

³⁴ Alonso L., Durana N., Navazo M., García J.A. Ilardia J.L. (1999) "Determination of volatile organic compounds in the atmosphere using two complementary analysis techniques" *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49. 926-924.

El poder de separación de esta cromatografía bidimensional es muy grande, más de 100 picos de compuestos con rango C₆-C₁₄ son analizados en un solo análisis cromatográfico³⁵.

Para la identificación y/o cuantificación de cada uno de los compuestos individuales se podrían utilizar gran variedad de detectores: espectrometría de masas (EM), ionización de llama (FID, *Flame Ionization Detector*), captura electrónica (ECD, *Electron Capture Detector*) y fotoionización (PID, *Photoionization Detector*) entre otros.

Salvo el detector de espectrometría de masas, no hay ningún detector selectivo a todos los compuestos de interés. El detector más utilizado en los sistemas de análisis es el FID, quizá por su carácter más universal.

- Detector de ionización de llama

El FID es un detector no selectivo que produce una señal para la mayoría de COV, en este detector los compuestos procedentes de la columna arrastrados por el gas portador se mezclan con hidrógeno y se queman en aire, produciendo una llama que ioniza a los compuestos de naturaleza hidrocarbonada. Un par de electrodos cargados con un potencial polarizante, recoge los iones y proporciona una corriente proporcional al número de iones recogidos. Esta corriente se amplifica y se registra. Este detector ha sido ampliamente utilizado para el análisis de COV de naturaleza tanto antropogénica como biogénica debido a que es sensible a cualquier tipo de hidrocarburo.

- Detector de fotoionización¹⁷

En el PID las moléculas de la muestra en estado gaseoso y con potenciales inferiores a la energía de un fotón, son ionizadas mediante la absorción de radiación emitida por una lámpara de UV-lejano. Los iones formados son conducidos desde un electrodo de aceleración hacia un electrodo colector en donde se mide la corriente. Este detector es altamente sensible a la mayoría de los COV y los límites de detección son de entre un 10 y un 50 % mejores que los obtenidos con un FID, debido a las mayores respuestas y al menor ruido. Como solamente se obtiene respuesta para aquellos compuestos que tienen un potencial de ionización menor que los fotones de UV generados por la lámpara, este sistema es muy selectivo especialmente para alquenos y compuestos aromáticos.

³⁵ Dewulf J., Van Langenhove H. (2002). "Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography" *Trends in Analytical Chemistry*, 21. 637 – 646.

1.3.5 Equipos para análisis automáticos en continuo de COV en muestras de aire

Para poder establecer los patrones de evolución temporal de las concentraciones de los diferentes COV, y determinar sus valores máximos y promedio a lo largo de un periodo de tiempo, se necesitan sistemas de medida automáticos, capaces de funcionar de manera continua o semicontinua.

De interés reciente en la medida de COV en muestras de aire se encuentran los cromatógrafos de gases automáticos que permiten observar la evolución temporal de las concentraciones.

Un cromatógrafo de gases automático³⁶ es un equipo capaz de proporcionar información frecuente (por lo general horaria) de la concentración de COV en periodos de medida diarios-mensuales. En este caso se obtiene un valor integrado de concentración de todo el periodo muestreado. Consiste en un cromatógrafo de gases equipado con un sistema de preconcentración de la muestra, detectores como FID, ECD, PID y un sistema de adquisición de datos programable para controlar automáticamente la toma de muestra y las condiciones de sistema.

La cromatografía de gases con FID es conocida por su alta estabilidad, linealidad y universalidad, lo que la hace muy apropiada para la medida de COV a bajas concentraciones. La combinación con un sistema de preconcentración de muestra permite alcanzar la sensibilidad adecuada para la medida de los COV a los niveles de concentración habituales en el aire ambiente. Para medir de manera intensiva durante un periodo de tiempo relativamente largo, este es el método más viable y barato.

Existen cromatógrafos de gases automáticos, como los analizadores de benceno, tolueno y xilenos (BTX) que realizan in situ el muestreo integrado y seguidamente el análisis de COV. Estos equipos, trabajan de forma automática y están pensados para transmitir los datos en tiempo real. Una de las principales ventajas de estos analizadores, es que se obtienen series temporales de datos de concentración de COV, cada 30 minutos. Esto permite que las medidas puedan compararse, directamente con datos de otros contaminantes e incluso parámetros meteorológicos, con alta resolución temporal¹¹.

³⁶ Oliver K.D., Adams, J.R., Daughtrey, E.H., McClenny, W.A., Yoong, M.J. and Pardee M.A. (1996) "Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations: sorbente preconcentration, closed-cycle cooler cryofocusing and GC-FID analysis" *Atmos. Environ.* 30, 2751-2757.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este estudio es la realización del Trabajo Fin de Grado (TFG) y la obtención de 15 créditos obligatorios incluidos en el plan de estudios del Grado en Química en la Universidade da Coruña.

Este TFG consiste en la comparación de métodos semiautomáticos para la medida de benceno, tolueno y xilenos (BTX) en aire. Se van a determinar los niveles de dichos contaminantes, junto con otros COV, en el aire por muestreo y análisis *on-line* mediante cromatografía de gases con detección de ionización de llama y fotoionización.

El trabajo se realizará con los datos recogidos de una semana de junio del 2011, exactamente del 11 de junio al 17 de junio. Los equipos empleados se encuentran instalados en la estación de medida de calidad de aire del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) perteneciente a la Universidade da Coruña y situado en la parroquia de Liáns, en el municipio de Oleiros.

Cumpliendo la legislación vigente RD 102/2011²⁴ relativa a la calidad de aire ambiente, el muestreo es realizado en una estación de fondo urbano y de acuerdo a la norma UNE-EN 14662 – 3³¹ relativa al benceno, se realiza muestreo por aspiración seguido de desorción térmica y cromatografía de gases con dos sistemas diferentes.

Con la realización de este trabajo se adquirirán las competencias³⁷:

- Específicas: A7, A15, A16, A17, A19, A20, A21 y A26.
- Transversales: B1, B2, B3, B4, B5 y B7.
- Nucleares: C4 y C6.

³⁷ Agencia Nacional de Evaluación de la Calidad y Acreditación (ANECA) Titulo: Graduado/a en Química. Universidad: Universidade da Coruña. Facultad de ciencias. <http://ciencias.udc.es>

3. METODOLOGÍA

ÍNDICE

3.1 Compuestos a analizar y sus características	31
3.1.1 Benceno	31
3.1.2 Tolueno	32
3.1.3 Xilenos	33
3.3 Lugar y periodo de muestreo	34
3.3 Equipos e instrumentación	35
3.3.1 Sistema cromatografico semi-automático para la determinación de COV precursores de ozono	36
3.3.2 Analizador de benceno, tolueno y xilenos (BTX)	41

3. 1 COMPUESTOS A ANALIZAR Y SUS CARACTERÍSTICAS

Además de benceno, tolueno y xilenos, para los que se realizará la comparación de los dos métodos de análisis, se determinará también con el analizador de COV de precursores de ozono los compuestos que se presentan en la tabla 3. Algunos de los COV estudiados presentan gran interés por ser precursores de ozono. El RD 102/2011²⁴ recomienda empezar a medir varios de los COV estudiados aunque solo establece valor límite promedio anual de 5 µg/m³ para el benceno.

Tabla 3. COV que se estudian en este trabajo

	1-Buteno*	Cis-2-Penteno	Tolueno*
Etano*	i-Buteno	2-Metilpentano (2MPE)	Octano*
Eteno*	Cis-2-Buteno*	3-Metilpentano (3MPE)	Etilbenceno*
Propano*	i-Pentano*	Isopreno*	m+p-Xileno*
Propeno*	n-Pentano*	n-Hexano*	o-Xileno*
i-Butano*	1,3-Butadieno*	Benceno*	1,2,4-Trimetilbenceno* (124TMB)
N-Butano*	Propino	Ciclohexano	1,2,3-Trimetilbenceno* (123TMB)
Etino *	Trans-2-Penteno	2,2,4-Trimetilpentano (224TMP)	1,3,5-Trimetilbenceno* (135TMB)
Trans-2-Buteno*	1-Penteno*	n-Heptano*	

*COV que recomienda empezar a medir el RD 102/2011²⁴.

En las figuras 5, 6 y 7 se presentan las características más importantes de los compuestos objeto de la comparativa¹⁰.

3.1.1 BENCENO

- Número CAS: 71-43-2
- Peso molecular: 78.11
- Punto de Ebullición: 80.1 °C
- Punto de Fusión: 5.5 °C
- Densidad de Vapor Relativa: 2.7 (aire = 1)
- Presión de Vapor: 100 mm Hg a 26.1°C

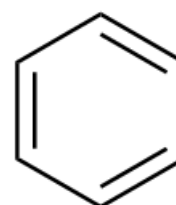


Figura 5. Benceno

El benceno se presenta en fase vapor. El principal proceso de degradación en la troposfera es por reacción con radical OH^\bullet , generando como productos de reacción fenol, glioxal y otros compuestos de anillo abierto. La vida media y el tiempo de residencia calculados, debido a su reacción con el radical OH^\bullet , es de 12 y 8 días respectivamente.

Las rutas probables de exposición pueden ser por inhalación e ingestión y los efectos que produce en la salud humana pueden ser efectos agudos por inhalación como alteración en el sistema nervioso central, náuseas, somnolencia, vértigo, dolor de cabeza e inconsciencia. La exposición a vapores de benceno produce también irritación de la piel, ojos y tracto respiratorio. Produce también efectos crónicos como trastornos en la sangre, reducción de glóbulos rojos, leucocitos y anemia y alteración del sistema inmunológico. El benceno está clasificado como cancerígeno (Grupo A, EPA)¹⁶.

Las principales fuentes de benceno en la atmósfera son emisiones por evaporación de la gasolina y emisiones por el tubo de escape. Otras fuentes incluyen la quema de materia vegetal y la combustión parcial de combustibles. Se ha detectado benceno en el humo del tabaco.

Tiene numerosas aplicaciones en la industria: fabricación de diversos productos (detergentes, explosivos, productos farmacéuticos, tintes, etc.), disolvente industrial y materia prima en la síntesis de diversos compuestos orgánicos (ciclohexano, estireno, fenol, etc.)

El benceno se emite de forma natural en erupciones volcánicas e incendios forestales. Es un constituyente natural del petróleo y de los compuestos volátiles de las plantas.

3.1.2 TOLUENO

- Número CAS: 108-88-3
- Peso molecular: 92.13
- Punto de Ebullición: 110.7 °C
- Punto de Fusión: -95 °C
- Densidad de Vapor Relativa: 3.2 (aire = 1)
- Presión de Vapor: 36.7 mm Hg a 30 °C

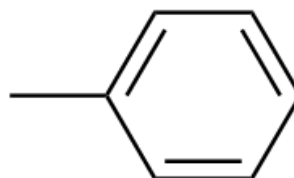


Figura 6. Tolueno

El tolueno se presenta en fase vapor. El principal proceso de degradación en la troposfera es por reacción con radical OH^\bullet , generando benzaldehído, nitrato de bencilo, cresoles, glioxal y metilglioxal entre otros. La vida media y el tiempo de residencia estimados, debido a su reacción con el radical OH^\bullet , es de 2 y 3 días respectivamente.

La ruta más probable de exposición es la inhalación, se pueden producir efectos agudos como alteración en el sistema nervioso central (fatiga, pérdida de sueño, dolor de cabeza, náuseas, etc.), pudiendo causar arritmias. Además la exposición a tolueno puede causar irritación de los ojos, y tracto respiratorio. Como efecto crónico se puede producir alteración en el sistema nervioso central. No clasificado con respecto a su potencial cancerígeno (Grupo D, EPA)¹⁶.

La principal fuente de tolueno en la atmósfera son las emisiones debidas al tráfico, también emite durante la producción, uso y distribución de productos que contienen tolueno.

Se ha detectado tolueno en el humo del tabaco. El tolueno se añade a la gasolina para aumentar su número de octano. Se utiliza como disolvente, como intermedio químico y en la fabricación de diversos productos (productos farmacéuticos, tintes, cosméticos y productos orgánicos entre otros). Se emite de forma natural en erupciones volcánicas e incendios forestales. Es un constituyente natural del petróleo.

3.1.3 XILENOS

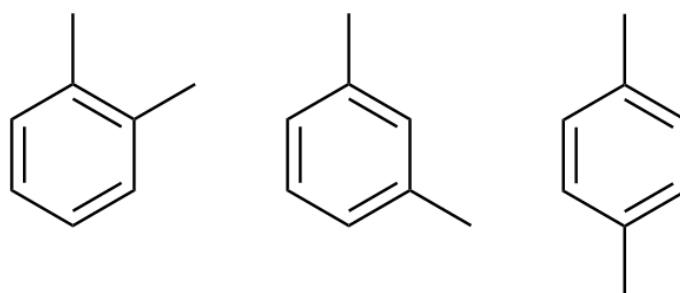


Figura 7. Xilenos

Tabla 4. Características de los xilenos

	M-Xileno	O-Xileno	P-Xileno
Número CAS	108-38-3	95-47-6	106-42-3
Peso molecular	106.18	106.18	106.18
Punto de Ebullición (°C)	139.3	114.4	137-138
Punto de Fusión (°C)	-47.4	-25.2	13-14
Densidad de Vapor Relativa	3.66 (aire = 1)	3.66 (aire = 1)	3.66 (aire = 1)
Presión Vapor (mm Hg 25 °C)	8.3	6.6	8.7

El tiempo de residencia varía, el del m-xileno es de 14 a 15 horas, el o-xileno de 25 a 26 horas y el p-xileno de 24 a 25 horas. Los productos de reacción con radical OH[•] son tolualdehído, metilbenzinitrato, nitroxileno, formaldehído, glioxal y metilglioxal.

Las rutas probables de exposición son inhalación, ingestión y contacto dérmico. Los efectos por inhalación pueden ser agudos, como la exposición a vapores de xileno, que puede causar irritación de los ojos, nariz, garganta y tracto respiratorio. Y también efectos gastrointestinales como náuseas, vómitos, irritación gástrica, etc. Así mismo se pueden producir efectos crónicos, como alteración en el sistema nervioso central, dolor de cabeza, vértigo, fatiga, estremecimiento y descoordinación entre otros. No clasificado con respecto a su potencial cancerígeno (Grupo D, EPA)¹⁶.

Se han detectado emisiones a la atmósfera de xilenos en las refinerías de petróleo, vehículos de motor y quema de madera. Se utilizan principalmente como intermedios químicos, como disolventes, en el combustible de los aviones y en productos del hogar tales como aerosoles, pinturas, lacas, etc. M y p-xilenos son constituyentes naturales del petróleo, mientras que o-xileno es un constituyente natural del carbón, petróleo y de los compuestos volátiles de las plantas. Todos ellos se emiten en forma naturales en los incendios forestales.

3. 2 LUGAR Y PERIODO DE MUESTREO

Tal y como se comentó anteriormente, los equipos que se comparan recogen de forma automática las muestras de aire para su posterior análisis *on-line* en las instalaciones del Instituto Universitario de Medio Ambiente (IUMA) (figura 8).



Figura 8. Estación de inmisión IUMA

Las coordenadas geográficas del IUMA son 43°19'-N 8°21'-O y está a una altura de 45m sobre el nivel del mar. Se trata de una zona suburbana con escasa influencia industrial y en sus proximidades hay urbanizaciones de viviendas y amplias zonas verdes.

Próxima a la instalación se encuentra una carretera comarcal poco transitada, que une Santa Cristina con las zonas costeras de Santa Cruz, Mera, Sada... etc. (figura 9).



Figura 9. Localización del IUMA

Además de los analizadores de COV precursores de ozono y de BTX, la estación del IUMA cuenta con analizadores y monitores de diferentes contaminantes atmosféricos (SO_2 , NO_x , O_3 , CO, COV), partículas (PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1) y parámetros meteorológicos (dirección y velocidad del viento, radiación solar, temperatura, humedad relativa, precipitación y presión).

3. 3 EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN

El IUMA dispone de una serie de analizadores automáticos para contaminantes indicadores de la calidad del aire (figura 10).

Los analizadores de los que dispone son los siguientes:

- Analizador de óxidos de nitrógeno: Modelo 2108A, Dasibi, Milán, Italia
- Analizador de dióxido de azufre: Modelo 4108A, Dasibi, Milán, Italia
- Analizador de monóxido de carbono: Modelo 3008, Dasibi, Milán, Italia
- Analizador de ozono: Modelo 1108A, Dasibi, Milán, Italia
- Monitor de PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ y PM_1 : Modelo 1107, GRIMM, Ainring, Alemania
- Analizador de BTX: Modelo 8610C, SRI Instruments, Torrance CA, EEUU

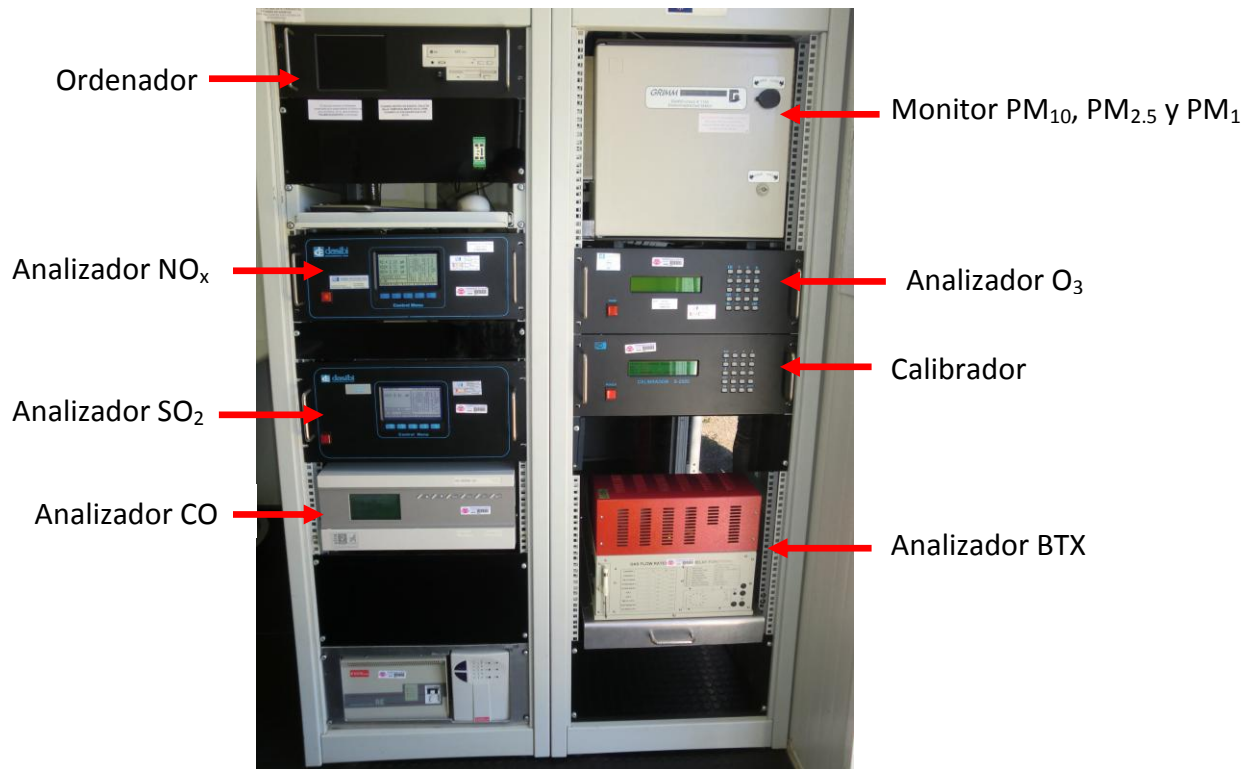


Figura 10. Analizadores automáticos

El estudio de comparativa se realizará entre los dos sistemas que se detallan a continuación, para la medida de benceno, tolueno y xilenos.

3.3.1 Sistema cromatográfico semi-automático para la determinación de COV precursores de ozono

El sistema cromatográfico utilizado consiste en un analizador de precursores de ozono que mide en tiempo real más de 30 COV, realizando medidas cada hora aproximadamente.

El sistema (figura 11) consta de un cromatógrafo de Perkin Elmer, modelo Autosystem XL, un sistema de desorción térmica, Perkin-Elmer Turbomatrix que dispone de un accesorio para la toma de muestra en continuo. Además dispone de un sistema de tratamiento de datos "Totalchrom"[®] que registra los datos analíticos obtenidos, que posteriormente son tratados.

Los equipos auxiliares de este sistema son un generador de hidrógeno y un compresor para el suministro de aire necesario para el funcionamiento del sistema de desorción térmica y dos detectores de ionización de llama.

El cromatógrafo de gases está equipado con un sistema de cromatografía bidimensional, dos detectores FID y dos columnas capilares: PLOT y BP1.

Materiales, reactivos e instrumentación:

- Compresor para el suministro de aire
- Cromatógrafo de gases Autosystem XL (Perkin Elmer) equipado con dos detectores de llama de Perkin Elmer y un sistema de tratamiento de datos Totalchrom® (Perkin-Elmer, Norwalk, CT,EEUU).
- Unidad de desorción térmica TurboMatrix (Perkin Elmer) con accesorio para muestreo *on-line* (Perkin-Elmer, Norwalk, CT,EEUU) de la muestra de aire.
- Columna PLOT de sílice fundida $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ de 50m x 0.32mm x 5 μm (Varian, Walnut Creeck, CA, EEUU)
- Columna capilar BP1 de fase enlazada de 50m x 0.22mm x 1 μm (100% dimetil siloxano) (SGE international, Ringwood, Victoria, Australia)
- Sistema Generador de hidrógeno HG2200 de Claind (Lenno,CO,Italia).
- Gas portador: helio (Carburos Metálicos, Barcelona,España)
- Patrón gaseoso de calibración del *National Physical Laboratory "Secondary gas standard 30 hydrocarbons mixture"* (Teddington, Middlesex,UK) que consiste en una mezcla de 30 COV (etano, eteno, etino, propano, propeno, n-butano, isobutano, trans-2-buteno, cis-2-buteno, isopentano, n-pentano, 1,3-butadieno, 1-buteno, trans-2-penteno, isopreno, 2-metilpentano, 3-metilpentano, ciclohexano, n-hexano, benceno, 2,2,4-trimetilpentano, n-heptano, octano, tolueno, etilbenceno, o-xileno, m+p-xilenos, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno y 1,3,5-trimetilbenceno) entre 1 y 9 ppbv en nitrógeno dependiendo del compuesto.

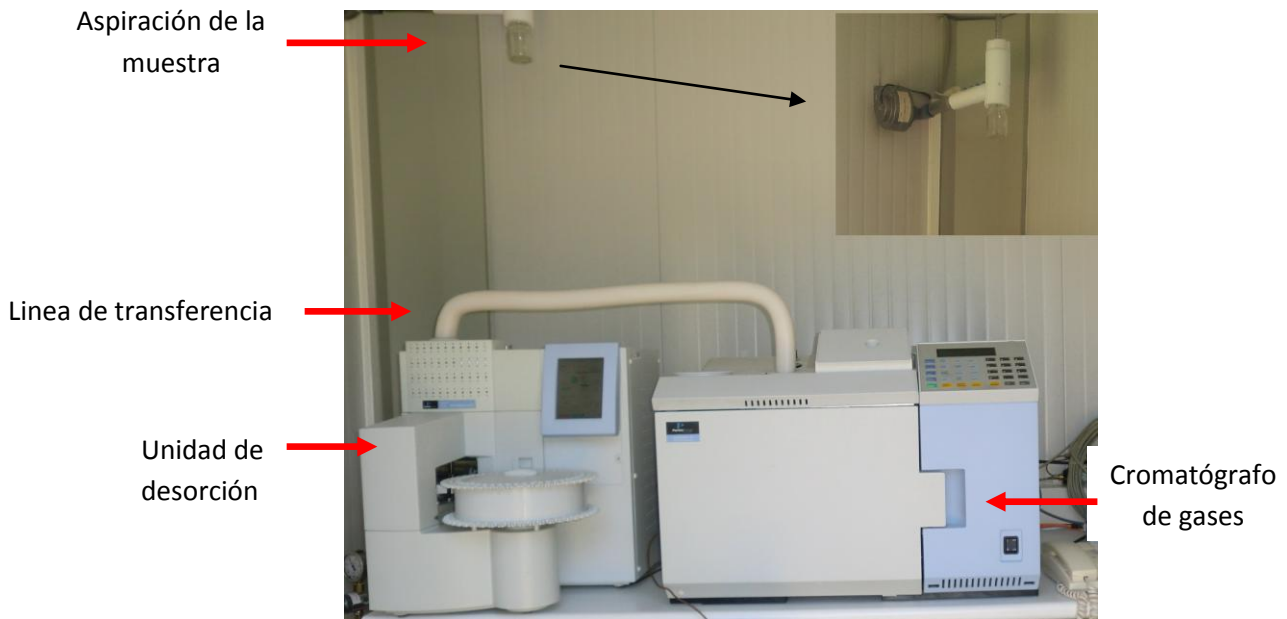


Figura 11. Analizador de COV

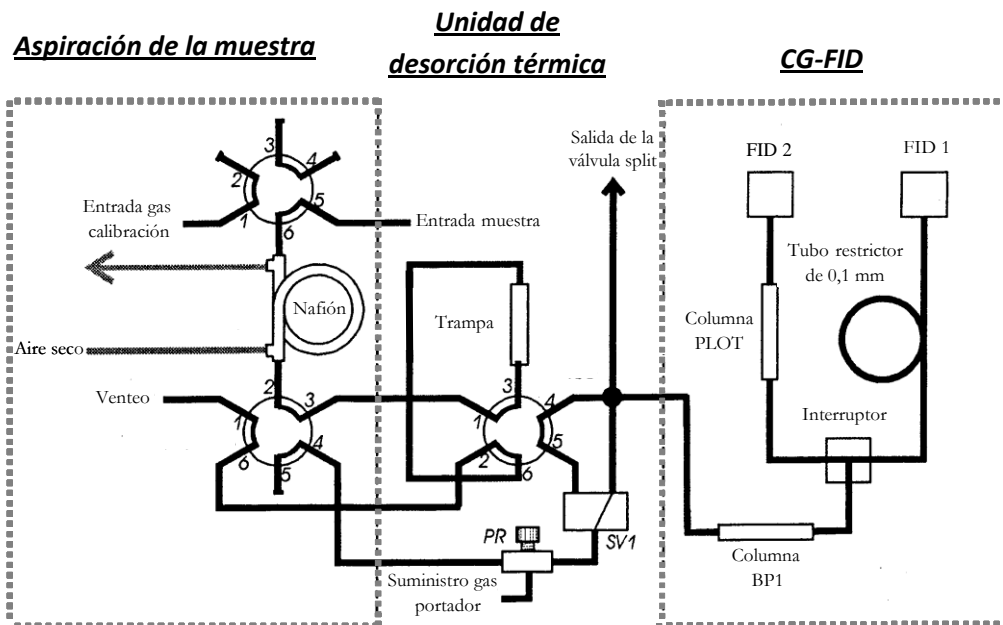


Figura 12. Esquema de funcionamiento del cromatógrafo de gases³²

El modo de operación es el siguiente (figura 12): Cada hora se determina la concentración en el aire ambiente de los COV, aspirando mediante una bomba de succión unos 600 mL de aire a 15 mLmin^{-1} durante 40 minutos. Este volumen asegura que no haya pérdidas del compuesto más volátil que es el etano.

Los COV son retenidos en una trampa fría (a -30°C) del Turbomatrix rellena con un adsorbente comercial, Tenax® donde quedan retenidos los analitos de interés.

A continuación esta trampa se calienta a una velocidad de 40°C por segundo hasta una temperatura de 250°C, y los compuestos son arrastrados por helio, gas portador, hasta las columnas cromatográficas, a través de la línea de transferencia que está a una temperatura de 200°C.

Como se ha explicado anteriormente, el sistema consta de dos columnas cromatográficas, lo que permite separar compuestos desde hidrocarburos con dos átomos de carbono (etano) hasta compuestos con nueve átomos de carbonos (trimetilbenceno) sin necesidad de nitrógeno líquido. Además acorta el tiempo de análisis y protege a la columna PLOT de contaminación por compuestos de elevado peso molecular.

En la columna PLOT a 45°C se analizan los compuestos de menor peso molecular, desde el etano hasta el isopreno.

En la otra columna, columna BP1, se van a separar los compuestos de mayor peso molecular, desde el n-hexano hasta el 1,2,4-trimetilbenceno.

El programa de temperaturas al que se someten las dos columnas es el siguiente (figura 13):

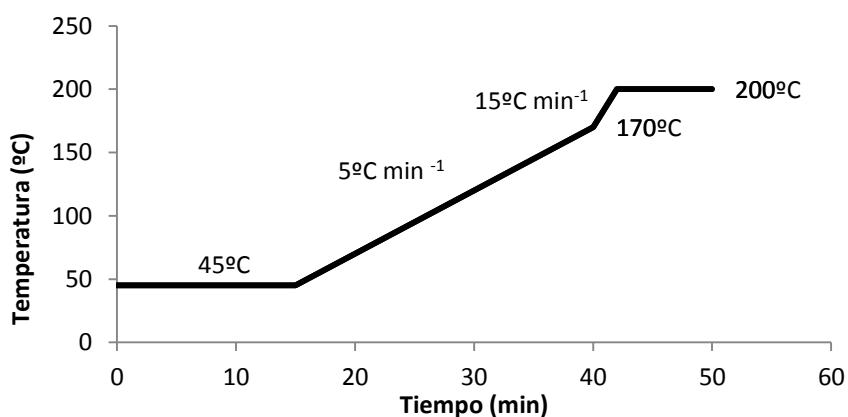


Figura 13. Rampa de temperaturas del horno cromatográfico

El programa utilizado para integrar los cromatogramas y cuantificar los compuestos obtenidos cada hora es el TotalChrom®. Para cada cromatograma se realiza la comprobación de la correcta asignación de los picos según el tiempo de retención. La cuantificación se realiza por comparación de las áreas obtenidas con las obtenidas de la inyección del patrón gaseoso. En las figuras 14 y 15 se presentan a modo de ejemplo los cromatogramas del patrón.

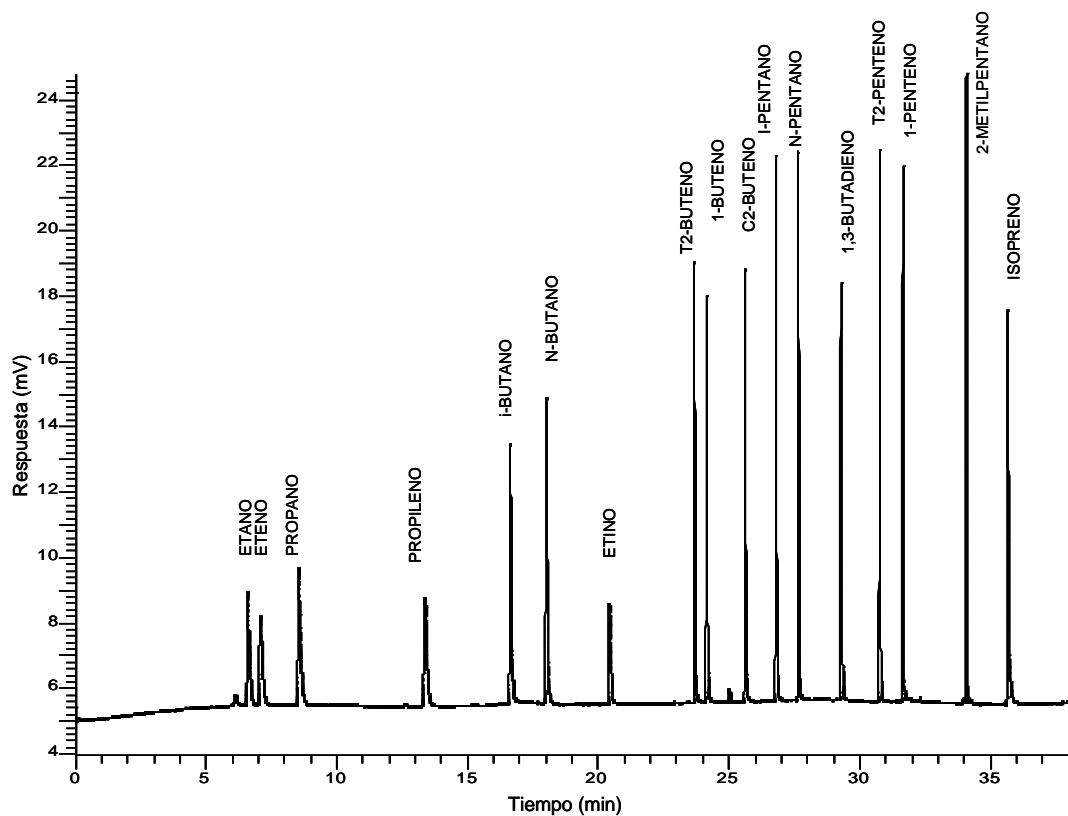


Figura 14. Cromatograma patrón en columna PLOT

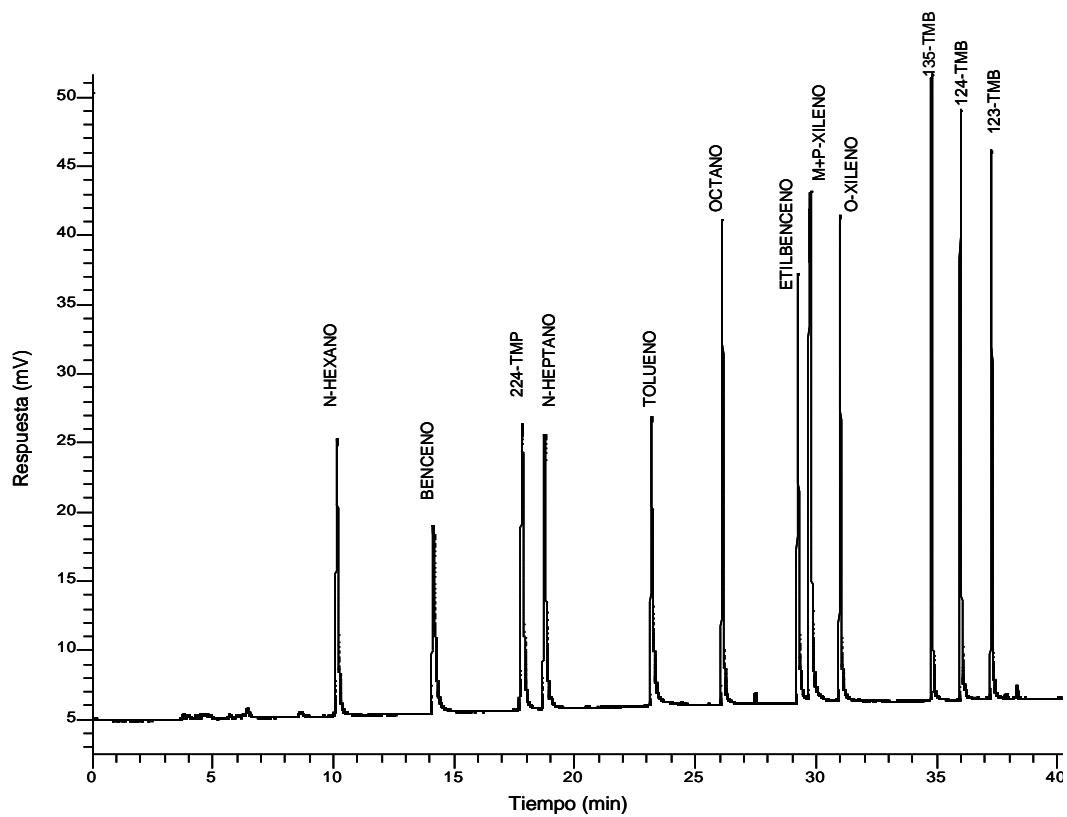


Figura 15. Cromatograma patrón en columna BP1

El límite de detección (LD) es la concentración de analito que proporciona una señal significativamente diferente de la señal del blanco o señal de fondo para cada analito. En la tabla 5 se muestran los LD utilizados en este trabajo.

Tabla 5. Límites de detección (LD) Autosystem XL en ppbv

Compuesto	LD	Compuesto	LD
Etano	0.082	c2-Penteno	0.006
Eteno	0.082	2MPE	0.035
Propano	0.054	3MPE	0.007
Propeno	0.063	Isopreno	0.035
i-Butano	0.063	Hexano	0.035
n-Butano	0.062	Benceno	0.084
Etino	0.072	Ciclohexano	0.013
t2-Buteno	0.053	2,2,4-TMP	0.080
1-Buteno	0.052	N-Heptano	0.078
i-Buteno	0.017	Tolueno	0.053
c2-Buteno	0.052	Octano	0.078
i-Pentano	0.062	Etilbenceno	0.079
n-Pentano	0.063	m+p-Xilenos	0.031
1,3-Butadieno	0.054	o-Xileno	0.072
Propino	0.009	1,3,5-TMB	0.089
t2-Penteno	0.051	1,2,4-TMB	0.083
1-Penteno	0.052	1,2,3-TMB	0.035

3.3.2 Analizador de benceno, tolueno y xilenos (BTX)

El sistema cromatográfico utilizado consiste en un analizador automático de Benceno, Tolueno y Xilenos (BTX) que mide estos cinco COV cada media hora (figura 16).

El sistema utilizado opera en continuo, dispone de una trampa donde se produce la adsorción los compuestos de interés durante cierto tiempo para luego desorberse hacia la columna donde dichos compuestos son separados por orden de peso molecular y así ir llegando secuencialmente al detector, en este caso el detector utilizado es de fotoionización (PID).

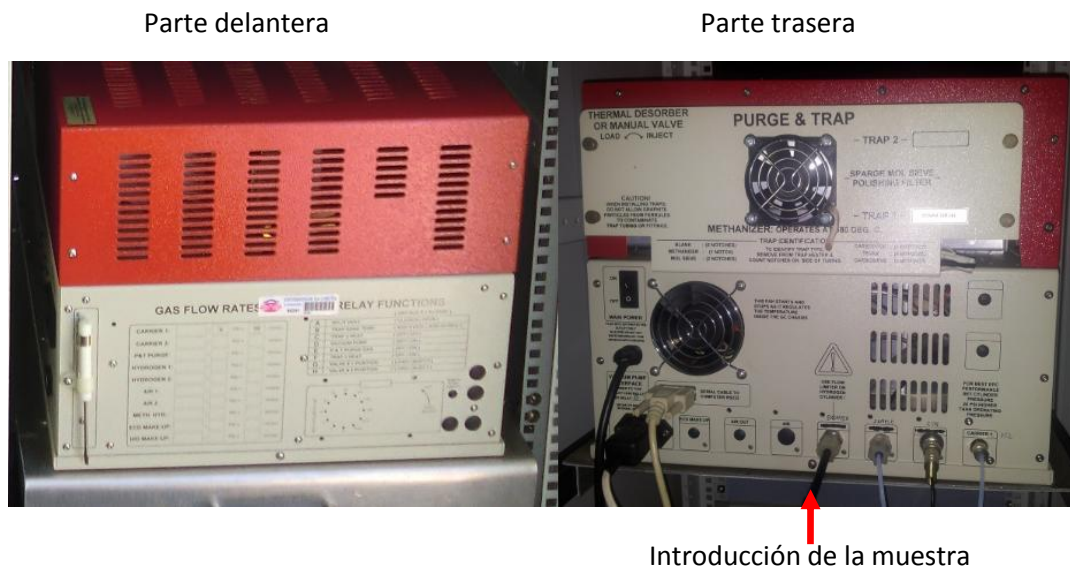


Figura 16. Analizador Automático BTX

Materiales, reactivos e instrumentación:

- Cromatógrafo SRI Modelo 8610C, SRI Instruments, Torrance CA, EEUU
- Software de control residente en un PC, Peak Simple 3.54®.
- Bomba de aspiración de la muestra.
- Gases de servicio: Para BTX el gas portador es Nitrógeno (Carbuos Metálicos, Barcelona, España).
- Trampa de Tenax®.
- Columna cromatográfica MTX® de fase enlazada de 15m x 0.53mm x 3µm (100% dimetil siloxano).
- Detector de fotoionización.
- Patrón gaseoso de calibración: Mezcla de gases, benceno, tolueno, m-Xileno, o-Xileno y p-Xileno en nitrógeno (Carbuos Metálicos, Barcelona, España).

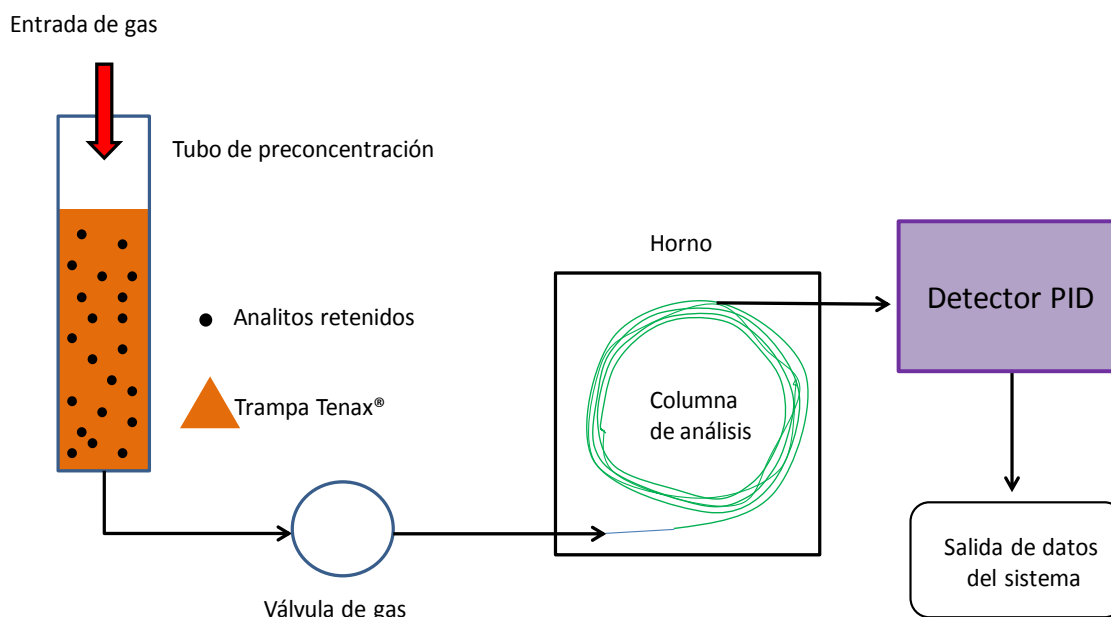


Figura 17. Esquema de funcionamiento analizador automático BTX

El funcionamiento del analizador es el siguiente (figura 17): Mediante el uso de una bomba de aspiración se aspira la muestra durante cierto tiempo acumulándola en la trampa Tenax®, situada en el interior del tubo de preconcentración donde se produce la adsorción de la muestra, este dispositivo está diseñado para retener los componentes que nos interesan, en este caso benceno, tolueno y xilenos.

A continuación, la muestra retenida en el tubo de preconcentración se desorbe rápidamente por elevación de la temperatura hasta 200°C. Donde el gas portador, nitrógeno, empuja la muestra acumulada hacia la columna cromatográfica MTX® donde se produce la separación de los compuestos que posteriormente llegan al detector de fotoionización, por orden creciente de peso molecular.

El tiempo del cromatograma son 29.18 minutos y la rampa de temperaturas del horno es la siguiente (figura 18):

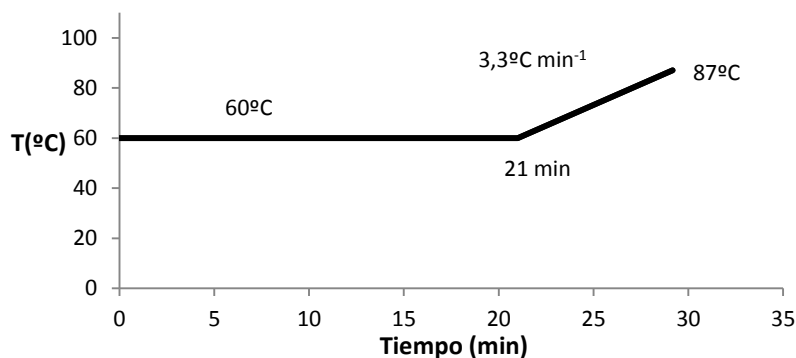


Figura 18. Rampa de temperaturas del horno del analizador BTX

Metodología

El programa utilizado para integrar es el Peak Simple 3.54[®]. Se comparan los datos con los del patrón que se muestra a continuación (figura 19).

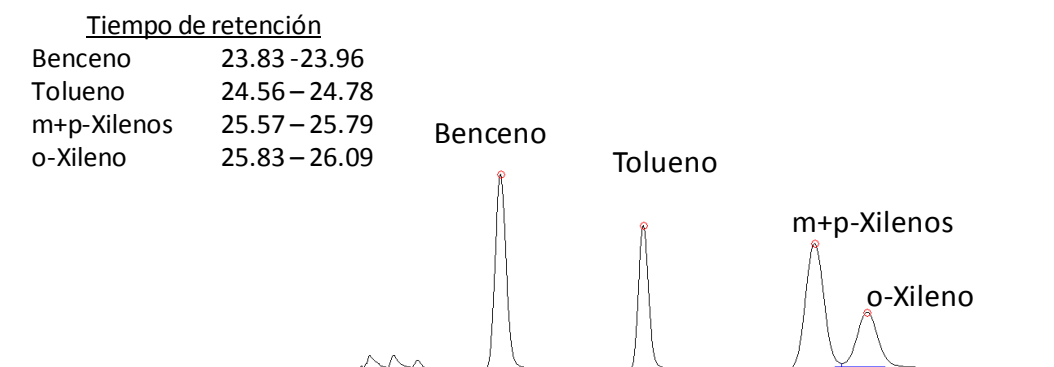


Figura 19. Cromatograma patrón BTX

Los límites de detección del equipo de BTX se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. LD analizador BTX en ppbv

Compuesto	LD
Benceno	0.01
Tolueno	0.04
m+p-Xilenos	0.09
o-Xileno	0.02

4. RESULTADOS

ÍNDICE

4.1 Composición de las muestras	49
4.1.1 Alcanos	52
4.1.2 Alquenos	54
4.1.3 Isopreno	55
4.1.4 Aromáticos	56
4.1.5 Sumatorio de COV durante la semana de estudio	58
4.2 Estudio de las posibles fuentes de COV	58
4.3 Comparación de métodos	61
4.3.1 Diferencias entre ambos métodos	61
4.3.2 Análisis estadístico de los resultados	63

4.1 COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

Como ya se ha comentado anteriormente las muestras de aire son recogidas durante una semana, del mes de junio de 2011, de sábado día 11 a viernes día 17.

Una vez reprocesados todos los cromatogramas y obtenidos los valores de concentración tanto para el analizador de COV precursores de ozono como para el BTX, se detalla a continuación la composición de las muestras.

Se hace una clasificación de los COV por familias de compuestos en función de su estructura química. En total se cuantificaron 34 COV (4 más de los incluidos en el patrón que se cuantificaron por factor de respuesta) que incluyen 13 alcanos (etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, 2MPE, 3MPE, hexano, ciclohexano, 224TMP, heptano y octano), 10 alquenos (eteno, propeno, t2-buteno, 1-buteno, isobuteno, c2-buteno, 1,3-butadieno, t2-penteno, 1-penteno y c2-penteno), 2 alquinos (etino y propino), 8 aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, m+p-xilenos, o-xileno, 135TMB, 124TMB y 123TMB) y el isopreno que se tratará aparte.

De los 34 COV analizados, aparecen por encima del límite de detección la mayoría (29), pero 224 TMP, 1-buteno, c2-buteno, 1-penteno y propino no lo están por lo que no se muestran en los resultados.

En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos, valores máximo y mínimo de cada compuesto, media, mediana y porcentaje de observaciones por encima del límite de detección.

Resultados

Tabla 7. Valores obtenidos para cada uno de los COV determinados en ppbv

	Valor Máximo	Valor Mínimo	Media	Mediana	Obs > LD
Alcanos					
Etano	0.6638	0.1586	0.2824	0.2599	98%
Propano	1.1525	0.0622	0.2575	0.2056	98%
i-Butano	0.2743	0.0640	0.1077	0.0927	27%
n-Butano	0.6988	0.0622	0.1541	0.1114	42%
i-Pentano	0.9859	0.0912	0.1596	0.1130	20%
n-Pentano	0.9240	0.5723	0.6052	0.5840	55%
2 MPE	0.1856	0.0588	0.0783	0.0703	58%
3 MPE	0.3396	0.0072	0.0651	0.0431	57%
n-Hexano	0.6255	0.0352	0.1036	0.0643	87%
Ciclohexano	0.1350	0.0130	0.0254	0.0235	89%
n-Heptano	0.1674	0.0851	0.1163	0.1141	6%
Octano	0.0956	0.0856	0.0906	0.0906	1%
Alquenos					
Eteno	0.2453	0.0826	0.1280	0.1145	45%
Propeno	2.8025	0.0634	0.1220	0.0790	60%
T2-Buteno	0.0582	0.0537	0.0563	0.0567	2%
i-Buteno	0.1495	0.0180	0.0770	0.0735	94%
1,3-Butadieno	0.1517	0.1374	0.1428	0.1417	4%
T2-Penteno	0.0862	0.0551	0.0679	0.0663	3%
C2-Penteno	0.0328	0.0092	0.0172	0.0144	5%
Isopreno	0.1701	0.0373	0.0648	0.0535	21%
Alquinos					
Etino	0.0858	0.0858	0.0858	0.0858	1%
Aromáticos					
Benceno	0.1422	0.0841	0.0967	0.0938	51%
Tolueno	0.8043	0.0531	0.1444	0.1175	96%
Etilbenceno	0.0864	0.0825	0.0843	0.0840	2%
m+p Xileno	0.3084	0.0313	0.1055	0.0903	98%
o-xileno	0.1652	0.0722	0.0951	0.0884	98%
135TMB	0.1337	0.1002	0.1076	0.1063	98%
124TMB	0.2063	0.1251	0.1433	0.1384	98%
123TMB	0.2209	0.1259	0.1606	0.1573	98%

Como se puede observar en la tabla 7 el número de observaciones por encima del límite varía de unos compuestos a otros, y la media no coincide en todos los casos con la

mediana. La mediana presenta la ventaja de no estar afectada por valores extremos ya que no depende de los valores que toma la variable si no, del orden de las mismas. De este modo, cuando hay diferencia entre ambas, sirve de indicador de que dichos compuestos presentan concentraciones elevadas en ocasiones puntuales.

De todos los compuestos estudiados, tan solo el benceno se encuentra sometido a regulación actualmente. La concentración media semanal de benceno fue 0.0967 ppbv ($0.32 \mu\text{g m}^{-3}$). Si este valor se mantuviera constante a lo largo del año sería muy improbable alcanzar el valor límite establecido en el RD 102/2011²⁴ que establece la concentración media anual para benceno en $5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Se observa que los compuestos que aparecen en mayor concentración media son n-pentano (0.6052 ppbv) y después etano (0.2824 ppbv) y propano (0.2575 ppbv), todos ellos de la familia de los alcanos.

Los porcentajes de cada familia de compuestos se muestran a continuación (figura 20).

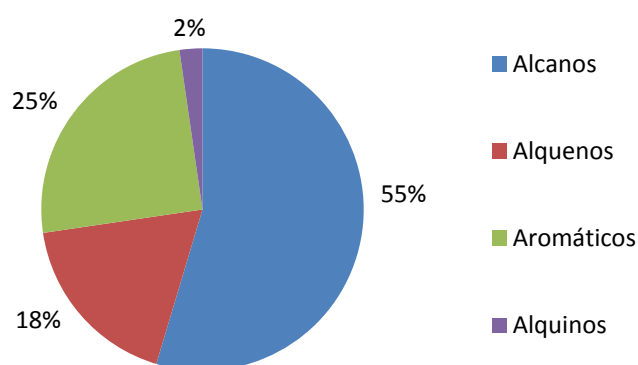
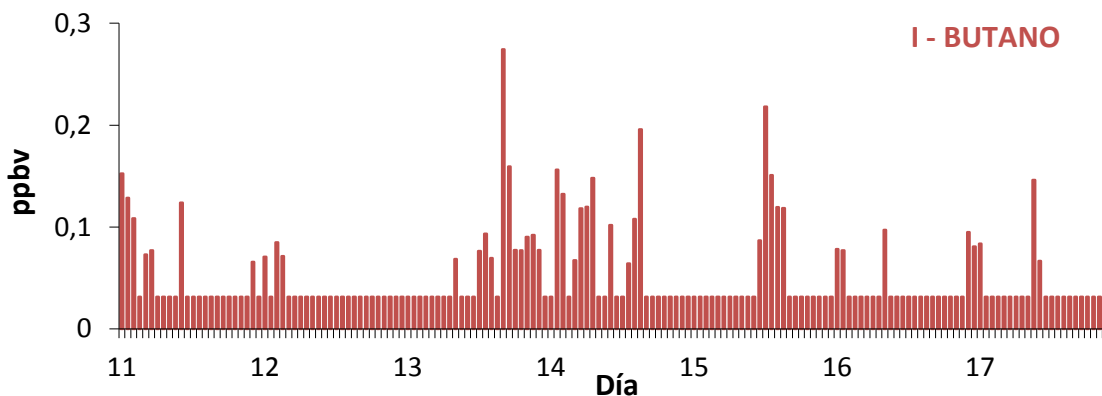
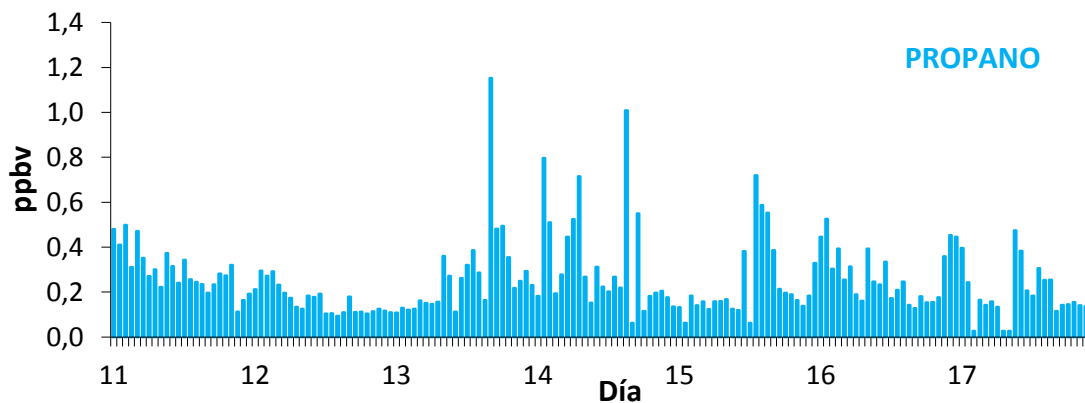
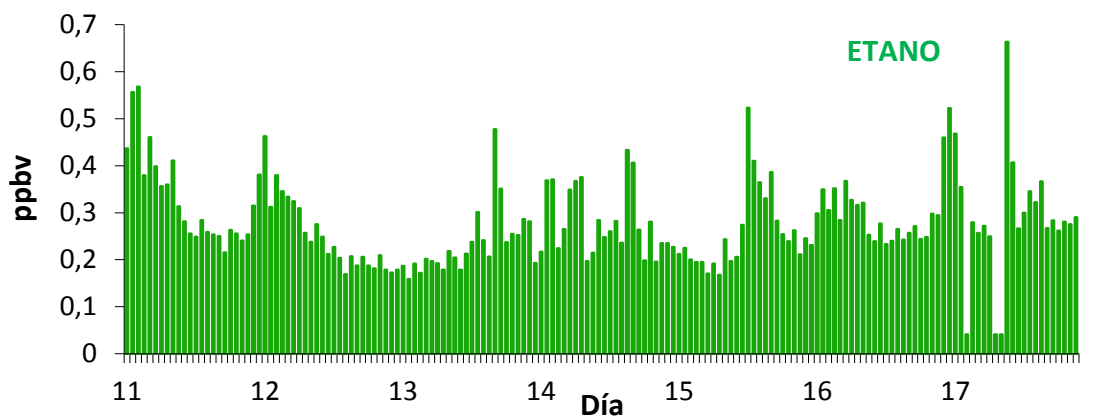


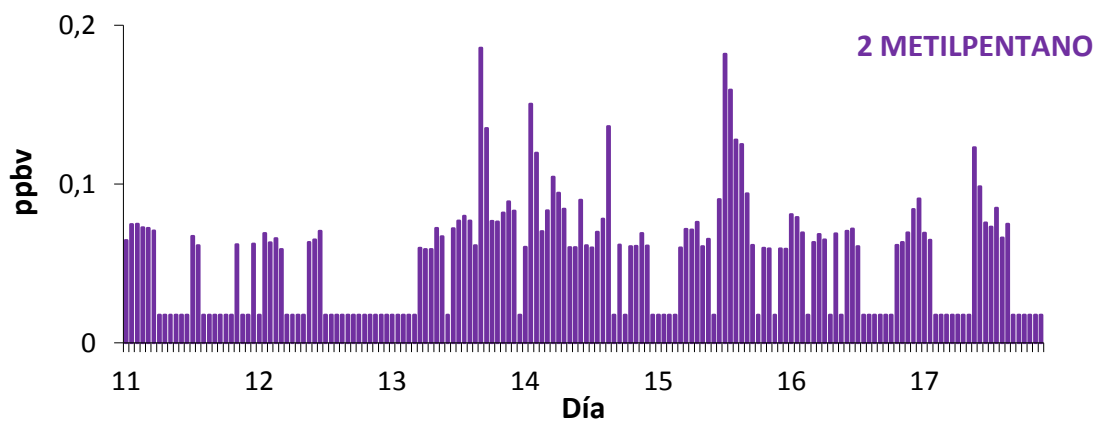
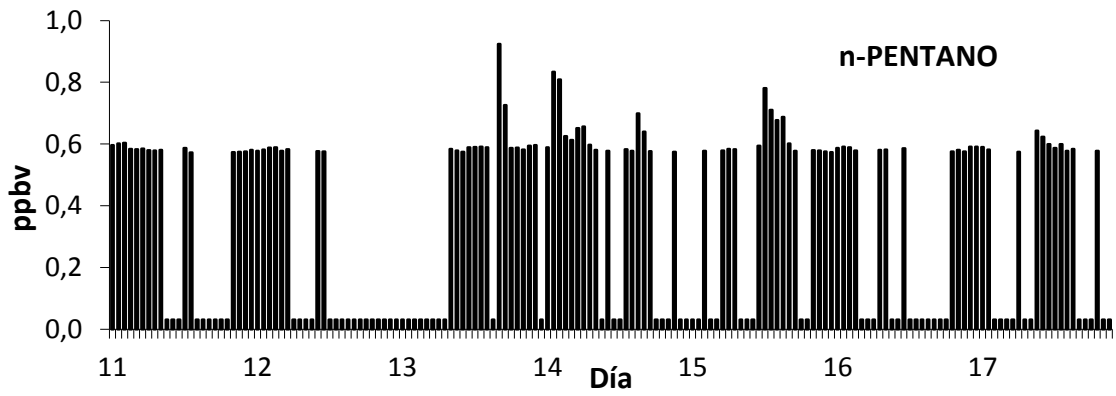
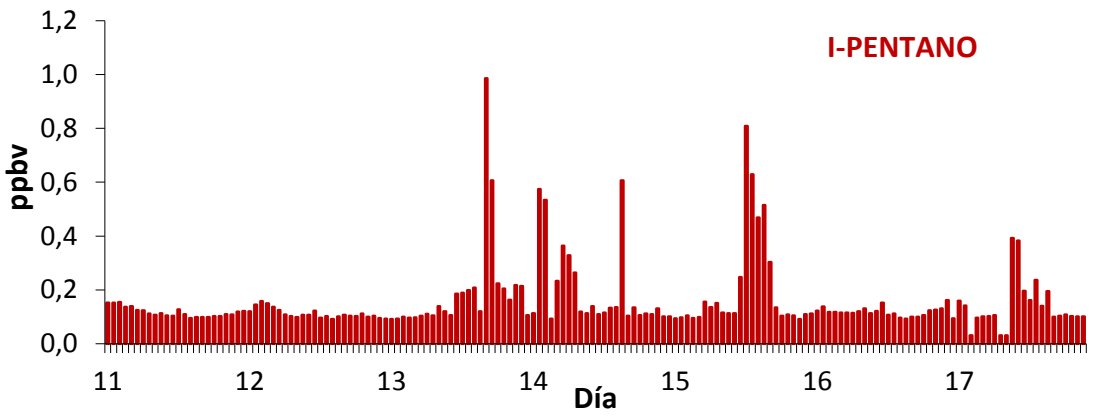
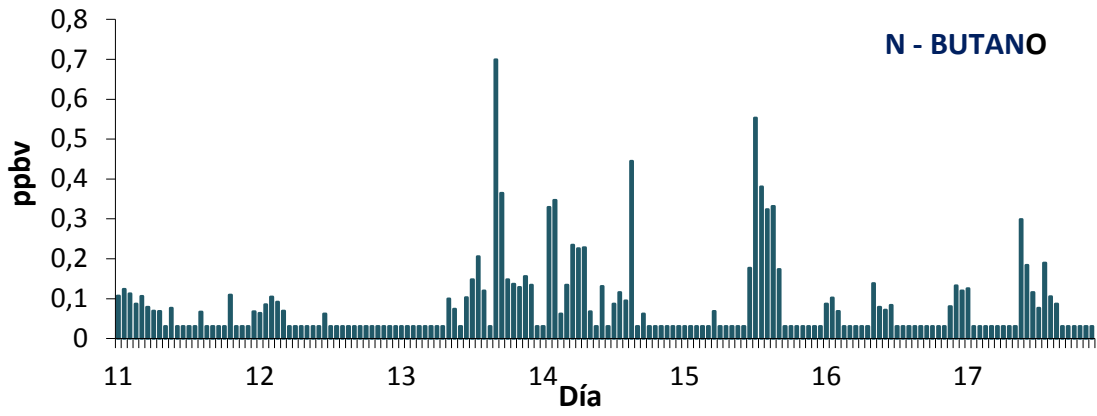
Figura 20. Porcentaje de COV por familias

Durante la semana de estudio el porcentaje de alcanos es del 55%, el siguiente mayoritario se debe a los aromáticos con un porcentaje del 25% mientras que los alquenos presentan el 18% del total y los alquinos tan solo el 2%. En la bibliografía consultada se encuentran situaciones similares a esta, puede ser debida a la mayor estabilidad de los alcanos y por lo tanto permanecen más tiempo en la atmósfera sin reaccionar. Se realiza un estudio por familias de compuestos observando la evolución semanal de cada compuesto pero en este caso, no se incluyen los compuestos en los que el número de datos por encima del límite de detección es inferior al 10%. En las siguientes gráficas para las horas en las que los valores están por debajo del límite de detección se tomará como valor a la hora de representar la mitad del límite de detección.

4.1.1 Alcanos

La representación gráfica semanal (figura 21) de las concentraciones de los alcanos muestra que todos los compuestos de dicha familia presentan perfiles similares. Las concentraciones aumentan a partir del lunes hasta el viernes presentando el fin de semana concentraciones más bajas. La similitud en los perfiles permite afirmar que dichos compuestos tienen una fuente de emisión común. Dentro de los alcanos, el n-pentano representa los valores más altos con una concentración media entorno a 0.60 ppbv, por encima del resto de alcanos en la mayor parte de la semana. Esto puede ser debido a la presencia de una planta de oleaginosas que utiliza como disolvente para la extracción hexano rico en n-pentano.





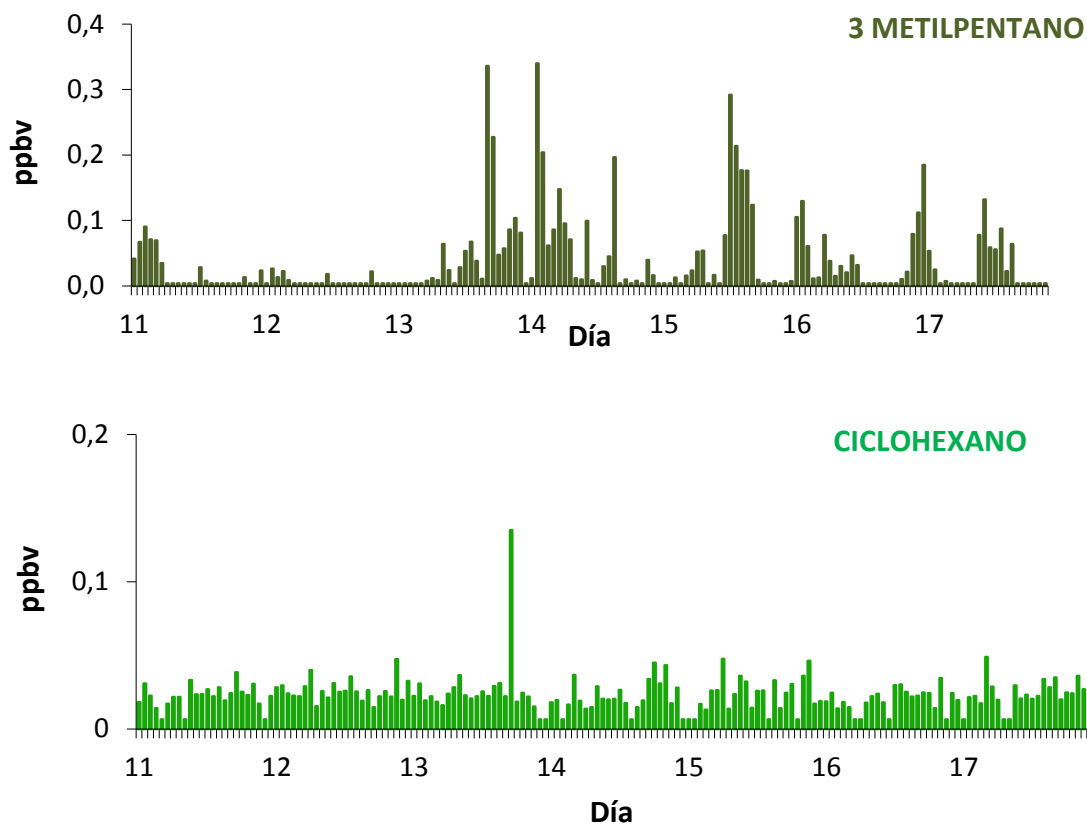


Figura 21. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los alcanos.

4.1.2 Alquenos

En la fracción correspondiente a los alquenos (figura 22) se observa que la mayoría aparecen por encima del límite de detección en porcentajes inferiores al 10%. De los 10 alquenos estudiados tan solo 3 (eteno, propeno e i-buteno) aparecen por encima del límite de detección en porcentajes superiores al 10%. En esta familia de compuestos no se observan los perfiles tan similares como en los alcanos por lo que es posible que tengan fuentes diferentes, además la reactividad es diferente entre ellos. En el caso del propeno, una muestra presentaba concentración de 2.8 ppbv por lo que no está representada en la gráfica semanal.

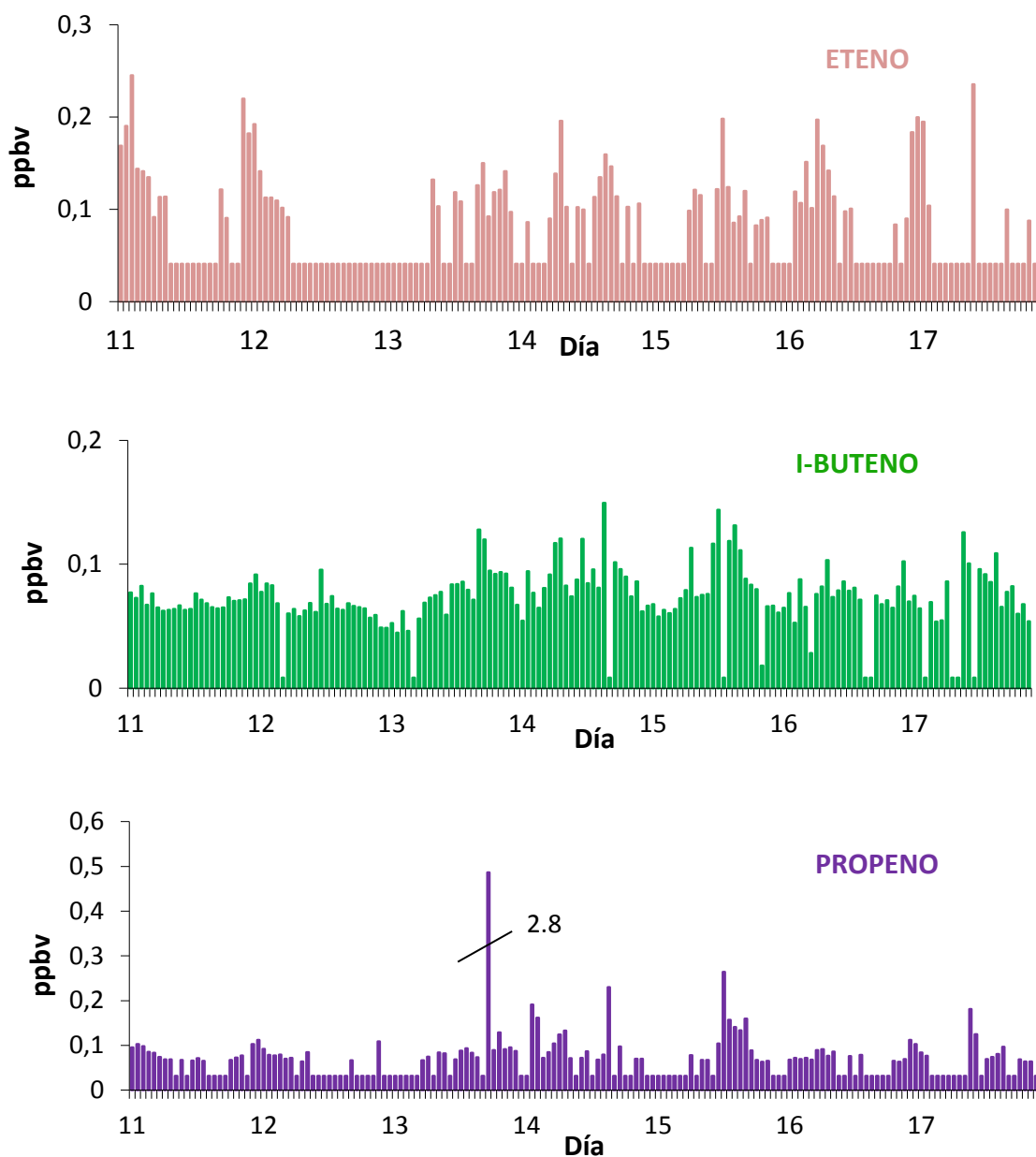


Figura 22. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los alquenos.

4.1.3 Isopreno

El isopreno (2-metil-1-3 butadieno) (figura 23) aunque es un alqueno se trata aparte ya que es un COV de origen principalmente biogénico. Generalmente presenta ciclos diarios o estacionales, presentando mayor concentración en el verano y a mediodía debido a la gran actividad fotosintética de las plantas. Al estudiarse únicamente una semana no se puede observar este comportamiento aunque a la vista de la gráfica semanal de dicho compuesto que se observa que aparece mayor concentración en las horas centrales del día con mayor radiación solar.

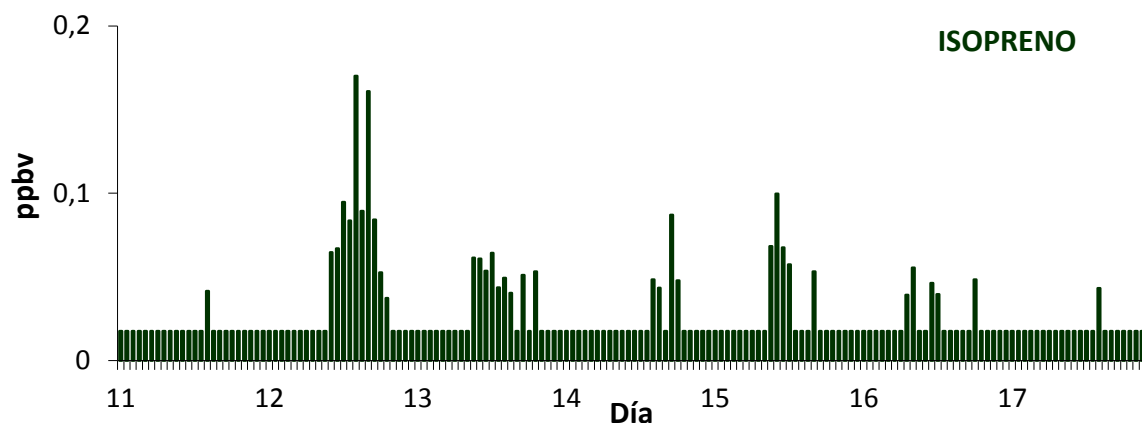
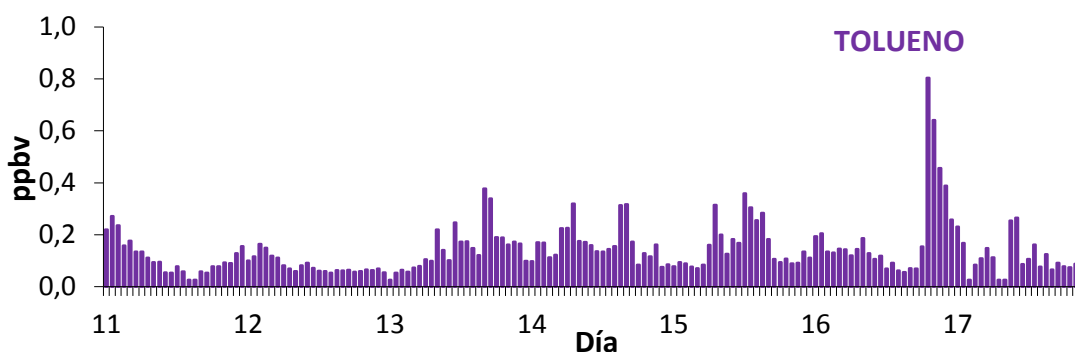
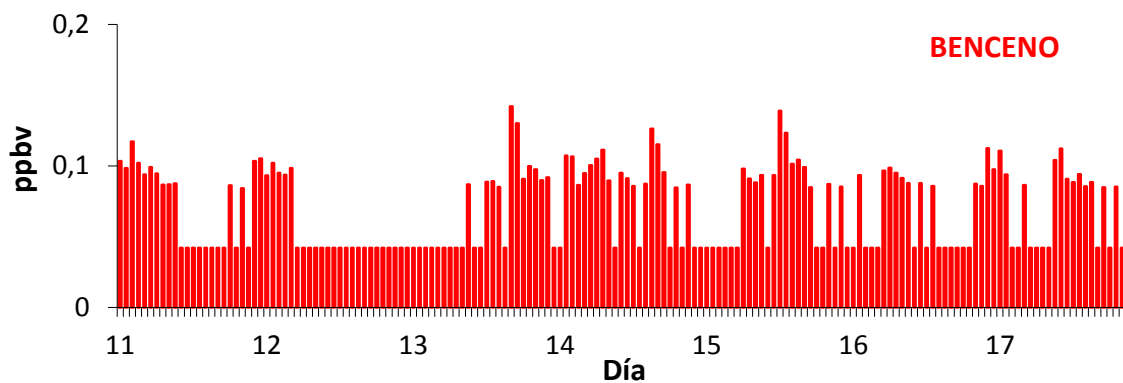
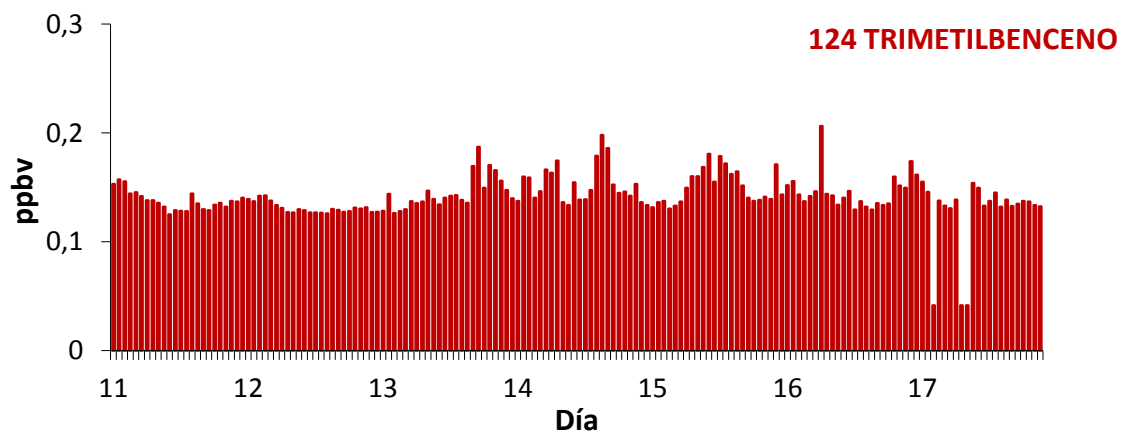
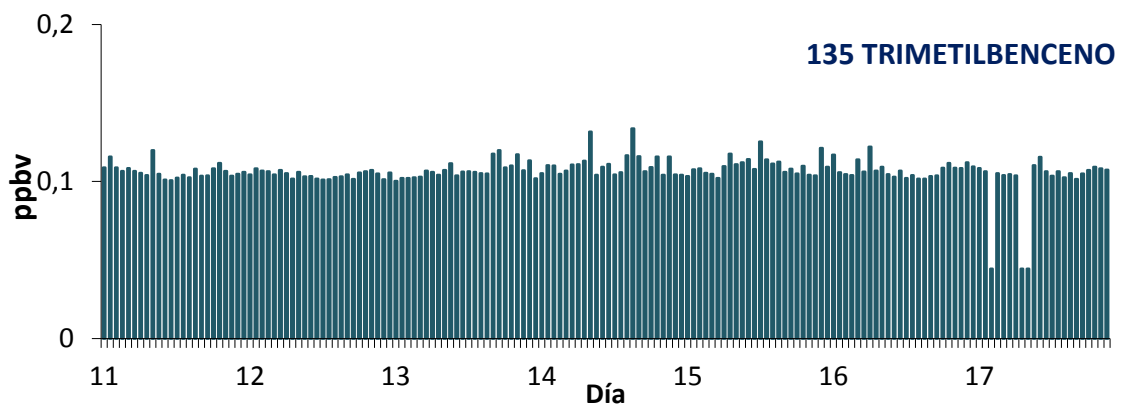
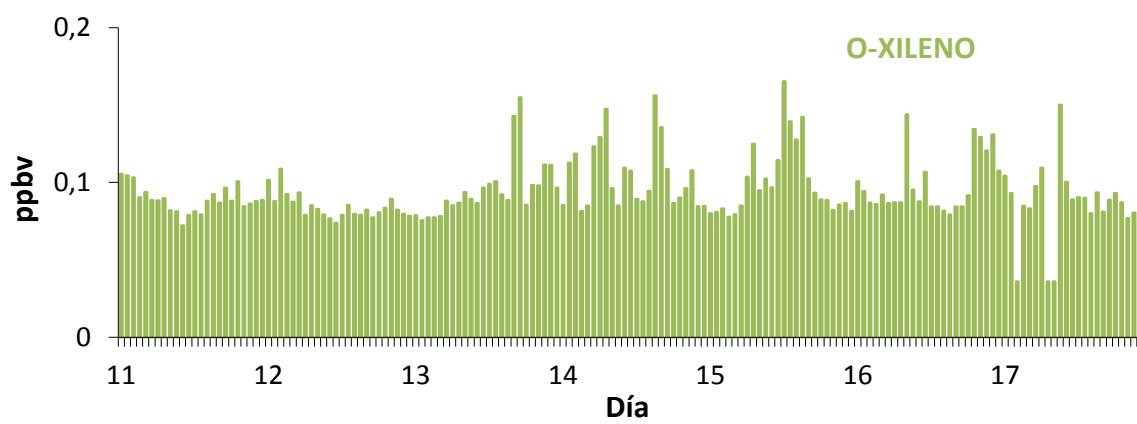
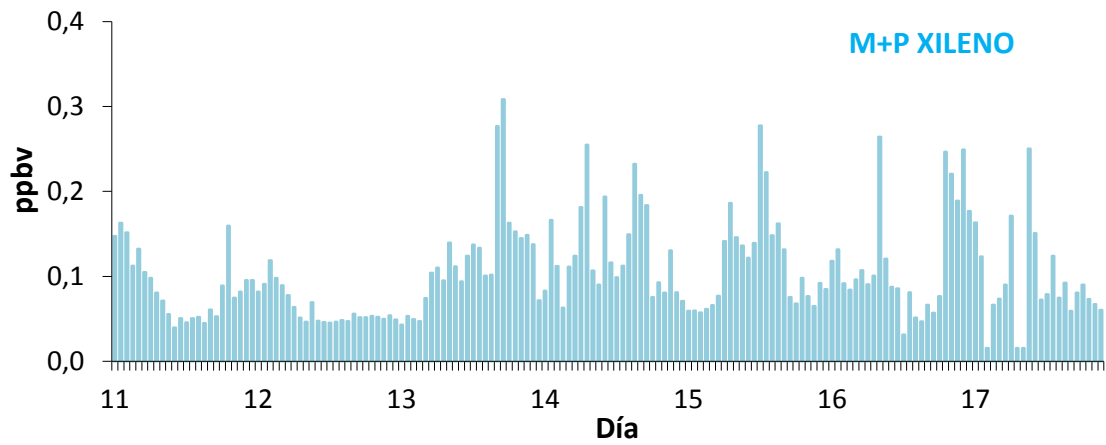


Figura 23. Evolución horaria del isopreno

4.1.4 Aromáticos

Los perfiles en los compuestos aromáticos (figura 24) dejan ver el aumento de concentración de COV al iniciar la semana, como sucedía con los alcanos. El compuesto aromático mayoritario es el 123 TMB con una concentración media de 0.16 ppbv seguido por el tolueno cuya concentración media es 0.14 ppbv. Los compuestos aromáticos se estudiarán a fondo a continuación.





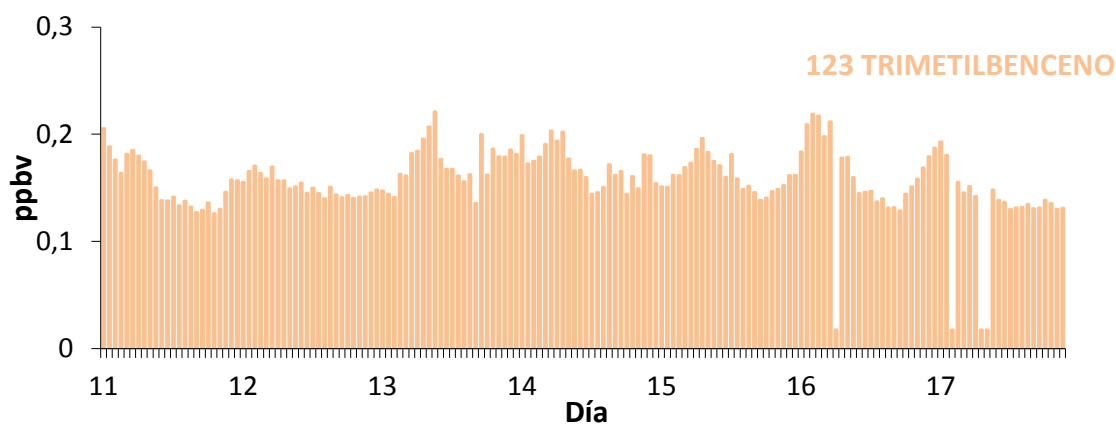


Figura 24. Evolución horaria de cada compuesto del grupo de los aromáticos.

4.1.5 Sumatorio total de COV durante la semana de estudio.

A continuación se muestra el sumatorio de todos los COV durante la semana de estudio (figura 25).

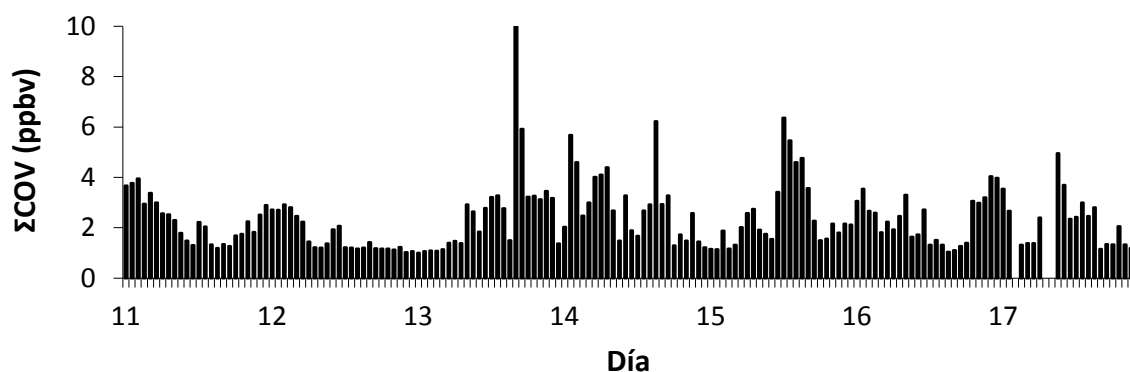


Figura 25. Representación semanal del sumatorio de COV

La representación semanal deja evidencias de que la concentración de COV en aire aumenta durante los días laborales mientras que durante el fin de semana se observa que la concentración total es inferior. El sumatorio semanal muestra la concentración más elevada es día 14, esto es debido a que una de las muestras de ese día, dio una concentración de propeno muy elevada con respecto al resto de muestras, por ello, en el sumatorio aparece una concentración tan alta.

4.2 ESTUDIO DE LAS POSIBLES FUENTES DE COV

A la vista de la gráfica semanal se puede pensar en que las emisiones de COV tengan una fuente común, que puede ser el tráfico. Las concentraciones de COV, en general son bajas, esto puede ser debido a que estamos en un área suburbana, el porcentaje de vehículos y tráfico rodado es inferior que en una zona urbana.

En la tabla 8 se muestra la composición típica de una gasolina y de sus emisiones por evaporación¹⁰.

Tabla 8. Composición típica de una gasolina y de sus emisiones por evaporación¹⁰.

i-Butano*	2,2 Dimetilbutano	Etilbenceno*
1-Buteno*	Ciclopenteno	m+p Xileno*
n-Butano*	Ciclopentano	o-Xileno*
T2-Buteno*	2,3 Dimetilbutano	Propilbenceno
C2-Buteno*	2-Metilpentano*	1-Metil-3-Etilbenceno
3-Metil-1-Buteno	3-Metilpentano*	1-Metil-4-Etilbenceno
i-Pentano*	n-Hexano*	135 TMB*
1-Penteno*	2-Metil-2- Penteno	1-Metil-2-Etilbenceno
2-Metil-Buteno	2,4 Dimetilpentano	124 TMB*
n-Pentano*	Benceno*	123 TMB*
T2-Penteno*	Tolueno*	Indano
C2-Penteno*	2-Metilheptano	1,4 Dietilbenceno
2-Metil-2-Buteno	n-Octano*	1,3-Dimetil-5-Etilbenceno

*Compuestos estudiados en este trabajo.

En la siguiente gráfica (figura 26) se representan los compuestos estudiados presentes en las emisiones por evaporación de la gasolina, que aparecen por encima del límite de detección y en un número de observaciones superior al 10%. En los casos en los que aparece sin representar la muestra se encuentra por debajo del LD.

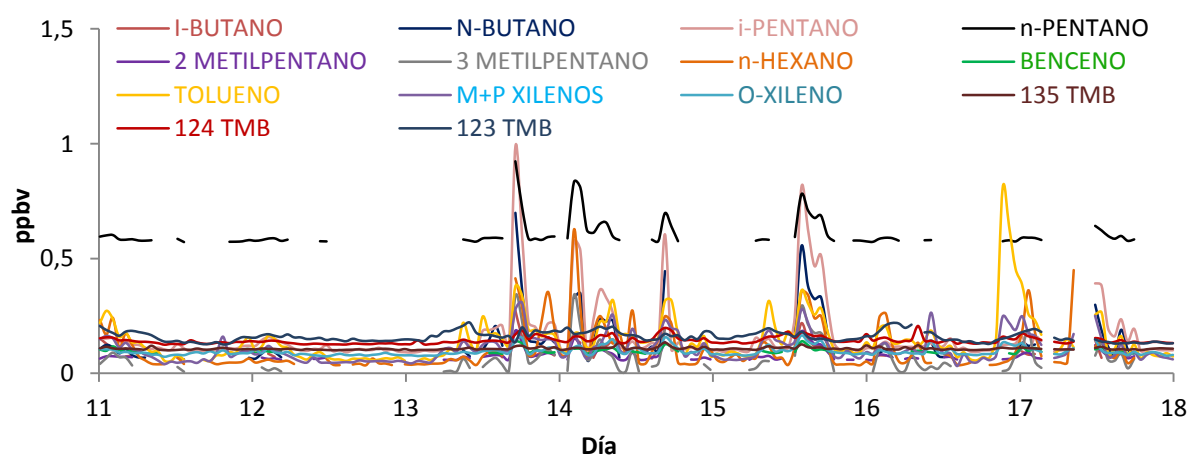


Figura 26. COV presentes en las emisiones por evaporación de gasolina

Resultados

Se observa una gran similitud en los perfiles de dichos COV por lo que se puede afirmar que tienen una fuente común, y proceden de emisiones por evaporación de la gasolina. El tolueno y el i-pentano son los COV que aparecen en mayor concentración junto con el n-pentano. Estos tres compuestos son los componentes mayoritarios en % en peso presentes en la gasolina y en sus vapores¹⁰.

En un estudio realizado a vehículos europeos, americanos y japoneses de diferentes características y antigüedades³⁸, se encuentran como componentes destacados de la emisión de hidrocarburos por los tubos de escape eteno, i-pentano y propeno entre los hidrocarburos alifáticos y tolueno, m+p-xilenos y benceno entre los hidrocarburos aromáticos. En la siguiente gráfica (figura 27) se presentan los resultados obtenidos para dichos compuestos en la semana de estudio.

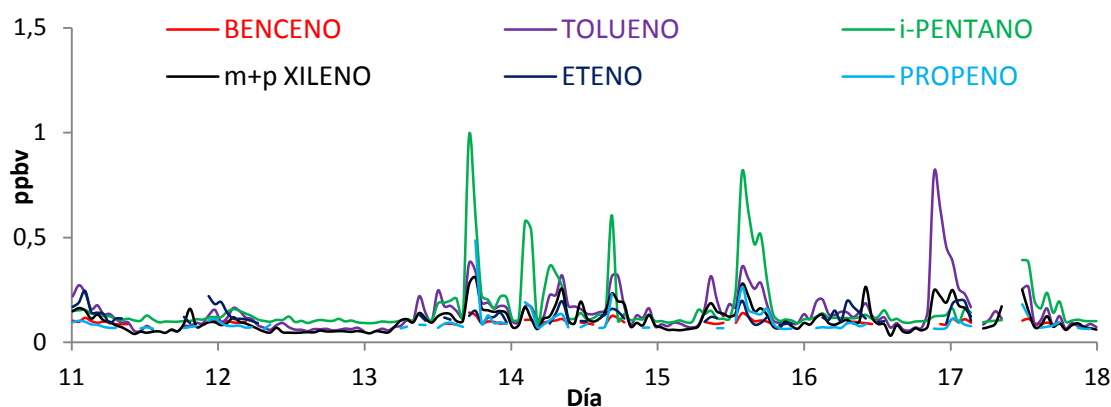


Figura 27. COV destacados de la emisión de hidrocarburos por los tubos de escape.

Las concentraciones para estos compuestos son bastante bajas, esto puede ser debido a que los vehículos nuevos utilizan catalizadores que reducen casi por completo la emisión de hidrocarburos por los tubos de escape, ya que estos catalizadores transforman los óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y CO a CO₂, H₂O y N₂.

En resumen, podemos decir que alcanos, alquenos y aromáticos proceden en gran parte de la misma fuente, que es posible que sea el tráfico rodado presente en la zona, siendo un área suburbana la concentración de dichos compuestos no supera los 3 ppbv en ningún caso en ninguna muestra.

³⁸ Nelson, P.F. and Quigley, S.M. (1984) "The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles" Atmospheric Environmental 18. P 79-87.

4.3 COMPARACIÓN DE MÉTODOS

A continuación se lleva a cabo la comparación del método semiautomático comentado anteriormente y que permite analizar más de 30 COV con el método automático GC-PID que permite analizar un menor número de compuestos (5 en este caso). Es necesario indicar que las resoluciones temporales de ambos equipos son diferentes (fue necesario realizar una integración horaria para el caso del BTX) además de las diferentes instrumentales.

En la tabla 9 se presentan los valores promedio diarios obtenidos con ambos métodos.

Tabla 9. Valores de concentración promedio diarios obtenidos por ambas técnicas

	Benceno		Tolueno		M+P Xileno		O-Xileno	
	Precusores	BTEX	Precusores	BTEX	Precusores	BTEX	Precusores	BTEX
DIA 11	0,4065	0,5533	0,7399	0,8672	0,8531	1,1746	0,8905	0,5992
DIA 12	0,3667	0,6217	0,6520	0,6214	0,6188	0,8737	0,8437	0,5381
DIA 13	0,2840	0,3392	1,0373	1,2549	1,2389	1,5402	0,9546	0,6889
DIA 14	0,3058	0,4066	0,8963	1,3604	1,2942	1,6958	1,0477	0,5917
DIA 15	0,2469	0,4709	0,8740	1,5055	1,1407	1,7441	1,0039	0,6304
DIA 16	0,3041	0,5225	0,6853	1,2671	1,0993	1,2729	0,9606	0,4904
DIA 17	0,3782	0,5313	0,7900	1,1481	1,1368	1,8540	0,9570	0,4936

Como se puede ver dichos valores varían siendo en la mayoría de los casos el método de BTX el que da valores más altos.

4.3.1 Diferencias entre ambos métodos

En la siguiente tabla (tabla 10) se muestra una comparación de los dos métodos atendiendo a las diferencias en las columnas cromatográficas, detectores, adsorbentes y temperaturas en las diferentes zonas del análisis.

Resultados

Tabla 10. Comparativa de parámetros de ambos métodos

Cromatógrafo de gases Autosystem XL	Analizador BTX Modelo 8610C
<u>Columna Cromatográfica</u>	
Columna capilar BP1 de fase enlazada de 50m x 0.22mm x 1µm (100% dimetil siloxano)	Columna cromatográfica MTX® de fase enlazada de 15m x 0.53mm x 3µm (100% dimetil siloxano)
<u>Analitos retenidos</u>	
N-Hexano, Benceno, Ciclohexano, 2,2,4-Trimetilpentano, N-Heptano, Tolueno, Octano, Etilbenceno, M+P Xileno, O-Xileno, 135 TMB, 124 TMB y 123TMB	Benceno, Tolueno, M+P Xileno y O-Xileno
<u>Adsorbente, Temperatura de desorción y Gas portador</u>	
Tenax® 250°C Helio	Tenax® 200°C Nitrógeno
<u>Tiempo de muestreo y obtención de cromatogramas</u>	
40 min – 60 min	21 min – 30 min
<u>Detector</u>	
Detector de llama (FID)	Detector de fotoionización (PID)
<u>Rampa de Temperaturas del horno cromatográfico</u>	
<p>Temperatura (°C)</p> <p>Tiempo (min)</p> <p>45°C, 5°C min⁻¹, 15°C min⁻¹, 170°C, 200°C</p>	<p>Temperaturas (°C)</p> <p>Tiempo (min)</p> <p>60°C, 21 min, 3,3°C min⁻¹, 87°C</p>

4.3.2 Análisis estadístico de los resultados

El papel de la estadística es muy importante en el ámbito de los laboratorios analíticos, tanto en el campo de la investigación como en el análisis de rutina³⁹. Conseguir resultados de calidad pasa por utilizar principios estadísticos para su generación, para su expresión correcta y para su evaluación final.

Los laboratorios analíticos proporcionan información que debe ser correcta y comparable con la de otros laboratorios para asegurar la armonización de los resultados. Estos resultados se obtienen a partir de medidas experimentales, que todas ellas están sujetas a una variabilidad por pequeña que sea, y dicha variabilidad se va a extender a los resultados y a la información final. Se realizan pruebas de significación como el test t y el test F para estudiar la variabilidad.

Aplicación del test t

Una de las aplicaciones del test t es la comparación de dos series de medidas emparejadas. Cuando los análisis se realizan sobre muestras que varían en el tiempo y/o el punto de muestreo a lo largo de ese tiempo, no se obtienen series de resultados pertenecientes a una misma muestra estadística. En este caso, para comparar los resultados se recurre a lo que se denomina el test t por parejas.

—=

Siendo \bar{d} la media aritmética de las diferencias de los resultados entre los dos métodos en valor absoluto, s_d la desviación estándar y n el número de grados de libertad.

Si al aplicar dicho test el valor calculado es inferior al valor tabulado se puede concluir que los resultados obtenidos por ambos métodos no difieren significativamente.

Aplicamos dicho test a cada compuesto y se obtienen los datos de las tablas 11-14 para un nivel de confianza del 95%.

³⁹ Ramón Compañó Beltrán. Ángel Ríos Castro “Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos” (2002).

Resultados

Aplicación del test F

El test F es una prueba sencilla para comparar dos varianzas, σ_1^2 y σ_2^2 , a partir de sus respectivas estimaciones, s_1^2 y s_2^2 , obtenidas de dos series de resultados.

Se define el valor calculado de F como:

—

Para decidir cuándo las varianzas de los dos conjuntos difieren de forma significativa se recurre a valores tabulados de F (valores críticos) para un cierto nivel de significación.

Si $F_{\text{calculado}} < F_{\text{critico}}$ no hay diferencias significativas entre las varianzas.

Si $F_{\text{calculado}} > F_{\text{critico}}$ las varianzas de los dos conjuntos no son de la misma magnitud.

Aplicamos dicho test a cada compuesto y se obtienen los datos de las tablas 11-14 para un nivel de confianza del 95%.

A continuación, se muestran los parámetros estadísticos para cada compuesto⁴⁰:

Benceno

Tabla 11. Parámetros estadísticos benceno

	<i>Precursores</i>	<i>BTEX</i>
Media	0,32690772	0,4792637
Varianza	0,00893854	0,03157236
Observaciones	73	73
Varianza agrupada	0,02025545	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	144	
Estadístico t	6,46747844	
Valor crítico de t (dos colas)	1,97657503	
F	0,28311279	
Valor crítico para F (una cola)	0,67687562	

$t_{\text{calculada}} > t_{\text{critica}}$ existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias aritméticas obtenidas con los dos métodos.

$F_{\text{calculado}} < F_{\text{critico}}$ no existe diferencia estadísticamente significativa en los valores de la varianza para las dos series de datos comparadas.

⁴⁰ Miller y Miller "Estadística y Quimiometría para Química Analtica" 4ª Edición (2002)

Tolueno

Tabla 12. Parámetros estadísticos tolueno

	<i>Precusores</i>	<i>BTEX</i>
Media	0,80995701	1,14723671
Varianza	0,23561103	0,62674405
Observaciones	158	158
Varianza agrupada	0,43117754	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	314	
Estadístico t	-4,56536688	
Valor crítico de t (dos colas)	1,96754763	
F	0,37592863	
Valor crítico para F (una cola)	0,76847748	

$t_{\text{calculada}} > t_{\text{crítica}}$ existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias aritméticas obtenidas con los dos métodos.

$F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ no existe diferencia estadísticamente significativa en los valores de la varianza para las dos series de datos comparadas.

m+p-Xilenos

Tabla 13. Parámetros estadísticos m+p-Xileno

	<i>Precusores</i>	<i>BTEX</i>
Media	1,05285048	1,44554043
Varianza	0,31479945	0,62872872
Observaciones	162	162
Varianza agrupada	0,47176408	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	322	
Estadístico t	5,14552696	
Valor crítico de t (dos colas)	1,96735852	
F	0,50069201	
Valor crítico para F (una cola)	0,77102653	

$t_{\text{calculada}} > t_{\text{crítica}}$ existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias aritméticas obtenidas con los dos métodos.

$F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ no existe diferencia estadísticamente significativa en los valores de la varianza para las dos series de datos comparadas.

o-Xileno

Tabla 14. Parámetros estadísticos o-Xileno.

	<i>Precusores</i>	<i>BTEX</i>
Media	0,95095405	0,57738405
Varianza	0,03372473	0,0401998
Observaciones	163	163
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	322	
Estadístico t	17,5416934	
Valor crítico de t (dos colas)	1,96735852	
F	0,83892789	
Valor crítico para F (una cola)	0,77165019	

$t_{\text{calculada}} > t_{\text{crítica}}$ existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias aritméticas obtenidas con los dos métodos.

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ existe diferencia estadísticamente significativa en los valores de la varianza para las dos series de datos comparadas.

5. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

Las principales conclusiones de este trabajo fin de grado son:

- Se observa una variación semanal de los niveles de COV precursores de ozono, encontrando los niveles más elevados durante los días laborales.
- Se observa que la familia de los alcanos es la mayoritaria seguida de los aromáticos, alquenos y alquinos.
- La comparación de la composición de los perfiles de las muestras con los componentes mayoritarios presentes en las gasolinas permite afirmar que en esta zona la fuente principal de estos compuestos es el tráfico rodado.
- Se compara el método semiautomático con un método automático de BTX y se observa que el método automático ofrece mayores concentraciones.
- La aplicación del test F y del test t permite concluir que existen diferencias estadísticamente significativas entre ambos métodos.

The main conclusions of this work are:

- A weekly variation of volatile organic compounds ozone precursors was observed. The highest levels were found during working days.
- The major compounds are alkanes followed by aromatic compounds, alkenes and alkynes.
- The comparison of the composition of the profiles of the samples with the major compounds found in petrol allows saying that in this area the principal source of these compounds is traffic.
- The semiautomatic method was compared to the automatic method of BTX and it was observed that the automatic method offers higher concentrations.
- The application of tests t and F allows concluding that there are statistically differences between the two methods.



**INSTITUTO UNIVERSITARIO DE MEDIO AMBIENTE
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

