



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

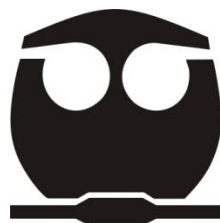
IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE
GENERACIÓN DE CONCENTRACIONES
CONTROLADAS DE AMONIACO EN FASE GAS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

LIDA ANDREA SOLÓRZANO GARCÍA



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Ángel Enrique Chávez Castellanos**

VOCAL: **Profesor: José Agustín García Reynoso**

SECRETARIO: **Profesor: Gema Luz Andraca Ayala**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Néstor Noé López Castillo**

2º SUPLENTE: **Profesor: Minerva Monroy Barreto**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

ASESOR DEL TEMA: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

SUSTENTANTE: SOLÓRZANO GARCÍA LIDA ANDREA

Índice

	Página
Objetivo general	1
Objetivos particulares	1
Resumen	2
1.- Antecedentes	4
1.1.- Generalidades del amoniaco	4
1.1.1.- Aplicaciones y usos del amoniaco	5
1.2.- Normatividad	5
1.2.1.- El límite máximo permisible de exposición	6
1.2.2.- El límite máximo permisible de exposición de corto tiempo	6
1.2.3.- El límite máximo permisible de exposición pico	6
1.2.4.- El límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo	6
1.3.- Niveles permisibles de exposición ocupacional	9
1.4.- Comportamiento en el ambiente	10
1.4.1.- Reacciones en fase acuosa	11
1.4.2.- Reacciones térmicas	11
1.4.3.- Reacciones fotoquímicas	11
1.4.4.- Reacciones heterogéneas	12
1.4.5.- Suelo	12
1.4.6.- Aire	13
1.4.7.- Agua	14
1.5.- Fuentes de nitrógeno	15
1.6.- Fuentes de amoniaco a la atmósfera	16
1.7.- Importancia de cuantificar el amoniaco en la atmósfera	18
1.8.- Reacciones del amoniaco en la química atmosférica	18
1.9.- Tiempo de residencia del amoniaco	19

1.10.- El impacto del amoniaco en los ecosistemas	20
1.11.- Efectos del amoniaco sobre la salud	21
1.12.- Técnicas para la determinación de NH ₃ (g) en la atmósfera	22
2.- Cámara de dilución	25
2.1.- Generadores basados en fuentes con limitaciones de difusión de flujo continuo	25
2.1.1.- Generación de concentraciones conocidas por un tubo de difusión	29
2.2.- Validación de cámara de muestras de pasivos de amoniaco	31
2.2.1.- Resumen de pruebas empleando una cámara	32
2.3.- El uso de tubos de difusión pasiva para controlar los contaminantes del aire	33
2.3.1.- Experimentos	35
2.4.- Determinación del dióxido de nitrógeno en el aire ambiente mediante el uso de una técnica de muestreo pasivo y trietanolamina como absorbente	37
2.4.1.-Sección experimental	37
2.4.1.1.-Procedimiento analítico	37
2.4.2.- Generación de atmósferas con humedad constante	38
2.4.3.- Generación de mezclas estándar de NO _x .	38
2.5.- Tubos de permeación de marca VICI	42
2.5.1.- Tipos de dispositivos de permeación	43
2.5.1.1.- Dispositivo tubular	43
2.5.1.2.- Dispositivo tubular de vida útil extendida	44
2.5.1.3.- Dispositivo oblea	45
2.6.- Tubo de difusión	46

2.6.1.- Preparación de estándares de calibración para vapores orgánicos utilizando el método de tubo de difusión	46
2.6.1.1.- Tubo de difusión	47
2.6.1.2.- Termóstato	48
2.6.1.3.- Gas portador	49
2.6.1.4.- Flujo de agua, tubería y tubo de gas residual	49
3.- Construcción de cámara de dilución, experimentos y resultados	50
3.1.- Metodología	51
3.1.1.- Tubo de Permeación VICI	51
3.2.- Cálculos de concentraciones teóricas para un tubo de permeación, cuya velocidad de permeación es de 12 ng/min y un flujo de 5 L/min	54
3.3.- Diseño de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas, sistema A para concentraciones en órdenes de ppb.	63
3.4.- Cámara de dilución para generación de concentraciones de orden de partes por trillón	71
3.4.1.- Sistema alternativo para generar concentraciones en niveles de ppt a partir del sistema A	79
3.5.- Verificación de los parámetros relevantes dentro de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas.	84
3.5.1.- Masa	85
3.5.1.1.- Preparación de tubos de difusión	85
3.5.1.2.- Procedimiento	86
3.5.1.3.- Resultados	88
3.5.2.- Temperatura	92
3.5.3.- Flujo	93

3.6.- Experimentos para la comprobación del funcionamiento de cámara de generación de concentraciones controladas (sistema A)	93
3.6.1.- Método de muestreo	96
3.6.2.- Método analítico	96
3.6.2.1.- Material	96
3.6.2.1.1.- Reactivos	97
3.6.2.2.- Preparación de soluciones	98
3.6.2.3.- Procedimiento	99
3.6.2.4.- Análisis	99
3.6.2.5.- Curva de calibración	100
3.7.- Resultados	104
4.- Conclusiones	120
5. - Bibliografía	122
Apéndice 1	125
Apéndice 2	134

Objetivo General

Construir un sistema de generación de flujo de aire que contenga concentraciones controladas de gases de interés ambiental (amoniacó).

Objetivos particulares

Construir un sistema de generación controlada de masa de amoniacó gaseoso que pueda diluirse en un flujo de aire controlado, para su posterior análisis por un sistema de muestreo ambiental.

Construir el sistema de manera que pueda ser usado para diferentes flujos y gases de interés.

Resumen

En este trabajo se realizó la construcción de una cámara de generación de flujo de aire con concentraciones controladas de un gas contaminante, en este caso de amoniaco. Para el montaje de esta cámara es necesario saber el grado de concentraciones que se tendrían que generar a partir de las concentraciones de amoniaco en la atmósfera en zonas urbanas y rurales, que van desde 3 ppb hasta 48 ppb.

A partir de las concentraciones de amoniaco que se esperan en el ambiente se hicieron los cálculos teóricos para desarrollar flujos de aire con concentraciones similares a las ambientales. Las concentraciones de amoniaco se calcularon esperando usar un tubo de permeación VICI con una tasa de salida de masa de 12 ng, al ser NO certificado finalmente se usaron tubos de difusión con un registro de pérdida de masa para determinar la tasa de permeación y el cálculo de concentraciones.

Se hicieron pruebas de captura de la masa experimental, generadas con el tubo de difusión, con un sistema de burbujeadores, comparándose con la masa teórica esperada siendo estos de los mismos órdenes de magnitud, en un intervalo de 5 a 15 μg .

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.- Antecedentes

1.1.- Generalidades del amoniaco

En condiciones de temperatura y presión ambiente, el amoniaco anhidro es un gas incoloro, sofocante, de olor irritante y altamente irritante al tacto; su olor es familiar al público en general debido a que se emplea en productos de limpieza en forma de soluciones acuosas. Es más liviano que el aire y posee características de inflamabilidad. Es fácilmente comprimido hasta condensar como líquido transparente a condiciones de 1013.25 kPa y 198 K. El amoniaco anhidro en cualquiera de sus presentaciones es higroscópico. (ATSDR, 2003)

El amoniaco se disuelve fácilmente en agua donde genera el ion amonio (NH_4^+) y forma soluciones alcalinas. El ion amonio no es gaseoso y no se capta por olor en el ambiente. La forma iónica y neutra del amoniaco permanece en equilibrio en la solución y por tanto dichas soluciones, aún a bajas concentraciones, generan vapores de olor irritante. (OMS, 1986)

En la naturaleza el amoniaco se encuentra en forma de soluciones de diferentes concentraciones en ríos, lagos, pozos y suelos húmedos. Es un nutriente prioritario para algunas plantas y por tanto vital en las cadenas alimenticias donde ellas se encuentran.

1.1.1.- Aplicaciones y usos del amoniaco

La mayoría del amoniaco producido se usa con fines agrícolas, ya sea por aplicación directa o como intermediario en la producción de fertilizantes.

El amoniaco y los compuestos de amonio usados en fertilizantes representan cerca del 89% del amoniaco producido comercialmente. El uso directo del amoniaco puede caer en las siguientes categorías: amoniaco anhidro 30%, soluciones de urea/nitrato de amonio 24%, urea 17.5%, nitrato de amonio 5%, sulfato de amonio 2% y otras formas 21.5%. Muchos compuestos de amonio y ácido nítrico se usan directamente en la producción de fertilizantes.

Las proporciones pequeñas de amoniaco producido, no incorporado en fertilizantes, se usan como inhibidor de corrosión, en la purificación de fuentes de agua, como componente de limpiadores domésticos y en la industria de refrigerantes. Se usa en las industrias de pulpa de papel, de la metalurgia, del caucho, de comidas y bebidas, de los textiles, de productos farmacéuticos y en las industrias del cuero.

1.2.- Normatividad

NOM-10-STPS-1999, secretaria del trabajo y previsión social.

NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral.

En ella se indican los límites máximos permisibles de exposición en una jornada laboral, se definen como:

1.2.1.- El límite máximo permisible de exposición (LMPE): es la concentración de un contaminante del medio ambiente laboral que no debe superarse durante la exposición de los trabajadores en una jornada de trabajo, en cualquiera de sus tres tipos. El límite máximo permisible de exposición se expresa en mg/m^3 o ppm, bajo condiciones normales de temperatura y presión.

1.2.2.- El límite máximo permisible de exposición de corto tiempo (LMPE-CT): es la concentración máxima del contaminante del medio ambiente laboral, a la cual los trabajadores pueden estar expuestos de manera continua durante un periodo máximo de quince minutos, con intervalos de, al menos, una hora de no exposición entre cada periodo de exposición y un máximo de cuatro exposiciones en una jornada de trabajo y que no sobrepase el LMPE-PPT.

1.2.3.- El límite máximo permisible de exposición pico (P): es la concentración de un contaminante del medio ambiente laboral, que no debe rebasarse en ningún momento durante la exposición del trabajador.

1.2.4.- El límite máximo permisible de exposición promedio ponderado en tiempo (LMPE-PPT): es la concentración promedio ponderada en tiempo de un contaminante del medio ambiente laboral para una jornada de ocho horas diarias y una semana laboral de cuarenta horas, a la cual se pueden exponer la mayoría de los trabajadores sin sufrir daños a su salud.

Cuadro 1. Límites Máximos Permisibles de Exposición para el caso de amoniaco, a condiciones normales de temperatura (298 K) y presión (101.3 kPa). (NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999, 1999)

No.	Sustancia	No. CAS	Connotación	LMPE-PPT		LMPE-CT o pico	
				ppm	mg/m ³	ppm	mg/m ³
66	Amoniaco	7664-41-7		25	18	35	27

Donde:

CAS: iniciales del nombre en inglés del servicio de información de sustancias químicas de los Estados Unidos de América (Chemical Abstract Service)

Cuadro 2. Protección respiratoria mínima para amoniaco en el aire. (OSHA, 1992)

Condición	Protección Respiratoria Mínima Arriba de 5 mg/m³ (OSHA)
Concentración de gas de hasta 100 ppm	<p>Cualquier respirador de cartucho químico con cartucho para amoniaco.</p> <p>Cualquier respirador con suministro de aire proveído externamente.</p> <p>Cualquier aparato de respiración.</p>
Concentración de gas de hasta 300 ppm	Un respirador de cartucho químico con pieza facial completa y un cartucho para amoniaco.
Concentración de gas hasta 500 ppm	<p>Una máscara de gases de tipo mentón o un cilindro para amoniaco frontal o trasero.</p> <p>Cualquier respirador de suministro aire con pieza facial completa, yelmo o capucha.</p> <p>Cualquier aparato de respiración autocontenido con pieza facial completa.</p>

Cuadro 2. Continuación.

Concentración de gas mayor de 500 ppm o concentraciones desconocidas	Aparato de respiración autocontenido con pieza facial completa operado en modo de demanda de presión o algún otro modo de presión positiva. Una combinación de respirador que incluya respirador con pieza facial completa operado en demanda de presión o algún otro modo de presión positiva o de flujo continuo y un aparato auxiliar de respiración autocontenido operado en modo de demanda de presión u otro modo de presión positiva.
----------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

1.3.- Niveles permisibles de exposición ocupacional

TLV (TWA; 8 horas; ACGIH): 25 ppm; 17 mg/m³ (2001)

PEL (TWA; 8 horas; OSHA para la industria general): 50 ppm; 35 mg/m³ (2002)

PEL (TWA; 8 horas; OSHA para la industria de la construcción): 50 ppm; 35 mg/m³ (2002)

IDLH (NIOSH): 300 ppm; 200 mg/m³ (2002)

STEL (TWA; 15 minutos; ACGIH): 35 ppm; 24 mg/m³ (2001)

TWA: Time Weighted Average (Medias Ponderadas de 8 horas).

OSHA: Occupational Safety and Health Administration (Administración de seguridad y salud ocupacional).

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional para la seguridad y salud ocupacional).

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Conferencia americana de higienistas insdustriales gubernamentales).

TLV: Threshold Limit Value (Valor Límite Umbral).

PEL: Permissible Exposure Limit (Límite Permisible de Exposición).

IDLH: Immediately Dangerous to Life and Health (Peligroso Inmediatamente para la vida y la Salud).

STEL: Short Time Exposure Limit (Límite de Exposición en Periodos Cortos)

1.4.- Comportamiento en el ambiente

El amoniaco es una sustancia de presencia común en el ambiente y se puede encontrar en el suelo, el agua y el aire. El amoniaco se recicla de forma natural en el medio como uno de los pasos del ciclo del nitrógeno (Ver fig. 1). A causa de su reactividad, esta sustancia no dura mucho en su forma pura. El amoniaco atmosférico puede sufrir cuatro tipos de reacciones.

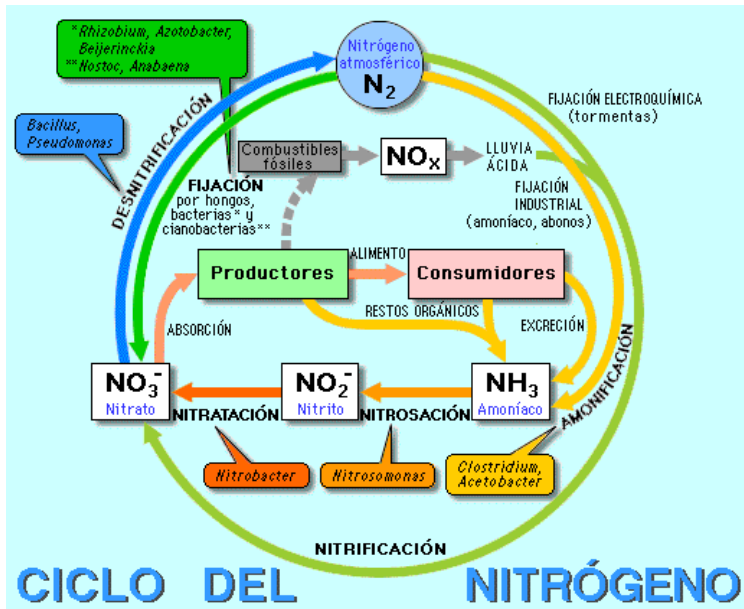


Figura 1. Ciclo del nitrógeno (La guía, 2010)

1.4.1.- Reacciones en fase acuosa: La oxidación del óxido de azufre acuoso en presencia de amoníaco genera la formación de aerosoles de sulfato de amonio atmosféricos. Este proceso se favorece por la presencia de alta humedad, altas concentraciones de amoníaco y bajas temperaturas.

1.4.2.- Reacciones térmicas: Incluyen la interacción de amoníaco anhidro con dióxido de azufre gaseoso para generar de nuevo aerosoles de sulfato de amonio. Cuando la interacción se da con ozono, se genera nitrato de amonio en aerosol.

1.4.3.- Reacciones fotoquímicas: Se produce una degradación fotolítica y una reacción posterior con radicales hidroxilo (OH⁻) fotolíticamente generados en la troposfera.

1.4.4.- Reacciones heterogéneas: Se generan varios complejos de amonio por la interacción de amoniaco gaseoso con superficies que contienen óxidos de nitrógeno.

1.4.5.- Suelo

El suelo obtiene el amoniaco a partir de fertilización natural o artificial, por excretas animales, descomposición de materia orgánica o por fijación a partir de la atmósfera. Las concentraciones normales en el suelo se encuentran entre 1 y 5 ppm. (Nickolette Roney, 2004)

Estas concentraciones pueden ser mayores en suelos abonados con compuestos de amoniaco empleados para fines agrícolas; la cantidad de amoniaco en ese suelo disminuye a niveles bajos en el plazo de algunos días por causa de volatilización y de absorción por plantas y bacterias.

Cuando se libera amoniaco en el suelo, la transformación de éste puede ocurrir por vía de plantas o de microorganismos.

En el caso de los microorganismos, éstos desempeñan cuatro procesos en el ciclo del nitrógeno que resultan en la transformación y producción de amoniaco: fijación de nitrógeno, nitrificación, desnitrificación y amonificación.

En la fijación de nitrógeno, éste es convertido a amoniaco. La desnitrificación de los óxidos de nitrógeno se reduce en condiciones anaerobias a nitrógeno molecular (N_2) y óxido nitroso (N_2O).

La nitrificación es la oxidación biológica de nitrógeno amoniacal hasta nitrato. La amonificación es la conversión del nitrógeno orgánico a amoniaco. Las plantas toman al amoniaco del suelo y lo asimilan como nutriente transformándolo en compuestos orgánicos nitrogenados.

No obstante, concentraciones muy elevadas de amoniaco en el suelo pueden llegar a convertirse en factores de toxicidad para las plantas, microorganismos y otras especies.

1.4.6.- Aire

Normalmente el amoniaco está presente en el aire en concentraciones que dependen del área de análisis. En zonas urbanas la concentración de amoniaco puede estar entre 5 y 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (9 a 48 ppb); en áreas rurales la concentración puede ir entre 2 y 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (3 a 12 ppb). (Nickolette Roney, 2004)

Para zonas con alto uso de abonos la concentración puede ser tan grande como 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (380 ppb). Las concentraciones aumentan a causa de volatilización de amoniaco del suelo o de fuentes de agua en áreas donde se aplica como fertilizante. Este fenómeno es más marcado en áreas de pH altos y temperaturas elevadas. (OMS, 1986)

El amoniaco liberado en el aire en forma de vapores y gases reacciona con sustancias ácidas del ambiente (ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico) para producir aerosoles amoniacales, los que pueden sufrir deposición por vía seca o vía húmeda.

La deposición de amoníaco por vía seca predomina en áreas de alto contenido de amoníaco, mientras que la vía de deposición húmeda se da con más frecuencia para zonas con bajas concentraciones de amoníaco.

Además de las reacciones con sustancias ácidas, o, como paso intermedio en estas reacciones, el amoníaco se lava del aire rápidamente con ayuda de las lluvias gracias a su alta compatibilidad en este disolvente.

Por causa de estos mecanismos de transformación del amoníaco en el aire, su vida media puede ser de algunos días dependiendo si la zona de liberación es industrializada o, si se trata de zonas rurales, la vida media puede durar algún tiempo más. (Nickolette Roney, 2004)

1.4.7.- Agua

El amoníaco se puede liberar en el agua a través de efluentes de plantas industriales, derrames en líneas de agua y filtración en el suelo desde campos fertilizados con compuestos amoniacales. Los niveles de amoníaco normales en el agua están alrededor de 6 ppm, pero de nuevo este valor puede variar dependiendo el lugar específico de medida; para el caso de campos altamente abonados la concentración puede llegar a 12 ppm. (Nickolette Roney, 2004)

La transformación del amoníaco en el agua ocurre por procesos microbiológicos de nitrificación y desnitrificación, los cuales generan compuestos iónicos de nitrógeno y, a partir de ellos, se regenera nitrógeno elemental.

La remoción de los compuestos iónicos anteriores puede darse por adsorción de la sustancia en sedimentos o material orgánico suspendido y por absorción hacia plantas acuáticas. (Nickolette Roney, 2004)

1.5.-. Fuentes de nitrógeno

Cuadro 3. Fuentes de nitrógeno.

Origen	Compuestos	Procedencia
Antropogénico	NO (óxido nítrico)	Quema de combustibles fósiles y otros tipos (p. ej., biocombustibles).
	NO ₂ (dióxido de nitrógeno)	
	NO ₃ ⁻ (nitrato)	Industrias
	NH ₄ ⁺ (amonio)	Automóviles
Natural	NO ₂ (dióxido de nitrógeno)	Industria
	NH ₃ ⁺ (amoniac)	Descargas eléctricas + N ₂
		Volatilización del NH ₄ ⁺
		Volcanes

Fuente:(Miliarium, 2008)

Cuadro 4. Fuentes de amoniaco

Compuestos	Procedencia
amonio (NH₄⁺)	Quema de combustibles en la industria.
amoniaco (NH₃⁺)	Tiene un origen natural estando su procedencia vinculada a la actividad volcánica y a la volatilización del amonio presente en los residuos animales.

Fuente:(Miliarium, 2008)

1.6.- Fuentes de amoniaco a la atmósfera

Las actividades agrícolas, la cría de animales en particular, son la principal fuente de NH₃ (g) de emisiones a la atmósfera, contribuyendo en un 90% del total en Europa Occidental y EE.UU (M.J. Roadman, 2003). La producción avícola puede ser una fuente importante de NH₃ (g), con aproximadamente la mitad del total de las emisiones.

Los índices de producción y emisión de amoniaco de un determinado sitio agrícola dependen de las condiciones de crecimiento (por ejemplo, la dieta, el régimen de ventilación, etc.), las prácticas de manejo de los residuos (como son, la frecuencia de la limpieza, el manejo de basura, etc.), y las condiciones meteorológicas locales (tales como, temperatura, humedad, viento).

Otras fuentes antropogénicas de NH₃ (g) (por ejemplo, vehículos de motor, el tratamiento de residuos, refrigeración industrial, etc.) proveen sólo una pequeña parte.

Sin embargo, las emisiones no agrícolas son difíciles de cuantificar debido a la gran cantidad de fuentes, tanto fijas como móviles, y la falta de información de datos confiables de las emisiones en "condiciones del mundo real".

Teniendo en cuenta la relación aparente entre las altas concentraciones de amoníaco atmosférico y la degradación de la calidad del aire, se necesita cuantificar mejor las emisiones de este contaminante. Las emisiones de la agricultura han sido bastante bien documentadas, pero se ha dado menos atención en otras fuentes.

En particular, la contribución de la emisión de amoníaco ambiental de los vehículos automotores es poco conocido aún. Los vehículos equipados con convertidores catalíticos de tres vías pueden emitir amoníaco cuando se opera bajo condiciones ricas en combustible. Aproximadamente 2-15% de las emisiones de amoníaco puede ser atribuida a los vehículos. (Ridwaana Allen, 2011).

Los animales domésticos y fertilizantes representan las mayores fuentes antropogénicas de emisiones de amoníaco atmosférico a nivel mundial, y las emisiones de amoníaco de las operaciones agrícolas son cada vez más preocupantes.

De acuerdo con la agencia de protección ambiental (Environmental Protection Agency. EPA) de los Estados Unidos, el total de las emisiones de amoníaco de Estados Unidos aumentaron de 3.9 teragramos en 1990 a 4.5 teragramos en 2000, un incremento de la tasa de aproximadamente 1.5% / año (NADP, 2007). Este aumento de las emisiones se debe principalmente al crecimiento de las poblaciones de animales agrícolas.

1.7.- Importancia de cuantificar el amoníaco en la atmósfera

El amoníaco (NH_3) atmosférico, es un reactivo importante en la química atmosférica, y afecta a la deposición química de los ecosistemas. Como se presenta en el ciclo del nitrógeno en el párrafo 1.4.

1.8.- Reacciones del amoníaco en la química atmosférica

El amoníaco gaseoso, es un gas básico en la atmósfera, lo que significa que se forma una solución básica ($\text{pH} > 7,0$) cuando se disuelve en agua.

Los aerosoles de amonio (NH_4^+) de partículas finas (menos de $2,5 \mu\text{m}$ de tamaño, denominado " $\text{PM}_{2.5}$ ") son formados por la reacción de gas de amoníaco con azufre, nitrógeno, y otras especies ácidas que forman sulfato de amonio y nitrato de amonio materia particulada. Estos aerosoles, junto con aerosol de carbono, constituyen la mayor fracción de $\text{PM}_{2.5}$ contaminación en la atmósfera.

Las partículas finas contribuyen a la degradación de la visibilidad en varios sitios, y se ha convertido en un problema particular en los espacios naturales, incluidos los parques nacionales.

Las partículas de amonio actúan como núcleos de condensación, la formación de gotas de precipitación, la eliminación de las sales de amonio de la atmósfera en forma de deposición húmeda.

Los aerosoles de amonio también pueden ser removidos de la atmósfera como deposición seca. El amoníaco gaseoso puede disolverse directamente en el agua de las nubes (NADP, 2007)

1.9.- Tiempo de residencia del amoniaco

El amoniaco en la atmósfera tiene un tiempo de vida relativamente corto en ella, que va desde unas pocas horas a 5 días, ya que puede ser adsorbido por agua, reaccionan con los gases ácidos (NO_x o SO_x) para producir aerosoles, o en seco depositado localmente para vegetación, el suelo, o superficies de agua. (M.J. Roadman, 2003).

El amoniaco que se convierte en aerosoles tiene una reactividad más baja, un tiempo de residencia más largo (5-10 días), pueden dispersarse a grandes distancias, y se eliminan principalmente por deposición húmeda.

En la deposición, el amoníaco contribuye a la acidificación, a la reducción de diversidad de especies, y la eutrofización de los ecosistemas naturales.

El amoniaco también puede afectar directamente la salud del ganado y el de la productividad y la salud de los trabajadores agrícolas con regularidad expuestos a altos niveles de NH₃ (g). Los niveles elevados de amoniaco en los gallineros se ha relacionado con que las aves de corral presenten trastornos respiratorios y las tasas de crecimiento disminuyeron (M.J. Roadman, 2003).

Dentro de las instalaciones de las aves de corral, las concentraciones de NH_3 (g) son controlados por ventilación y tratamiento de basura. El amoníaco tiene un olor fuerte e irritante.

1.10.- El impacto del amoníaco en los ecosistemas

El gas de amoníaco e iones de amonio son nutrientes que estimulan el crecimiento de plantas y algas en sistemas limitados de nitrógeno. La deposición de amonio puede promover el crecimiento de los cultivos, sino que también puede alterar la estructura y la diversidad de las comunidades de plantas nativas.

Cuando el ion de amonio se deposita a una superficie del suelo, puede aumentar la acidez del suelo a través de reacciones de nitrificación, la liberación de los iones de hidrógeno y la conversión de amonio a nitrato. Además, se cree que NH_3 puede abastecer entre 15 a 40% de la carga de nitrógeno a los estuarios, por lo tanto, NH_3 juega un papel muy importante en la eutrofización costera.

Los resultados de la NADP (National Atmospheric Deposition Program) indican que las concentraciones de amonio en la precipitación se han incrementado en muchas partes de los EE.UU. Este efecto es particularmente evidente cuando se ve en los mapas de series de tiempo. Durante el mismo período, las concentraciones de sulfato han disminuido en los EE.UU., debido a que las emisiones de dióxido de azufre se vieron limitadas en 1990 por la Ley de Aire Limpio (la cual regula los contaminantes que perjudican la salud pública, con el paso del tiempo se han ido ampliando la lista de contaminantes).

Estas cargas crecientes de amonio con disminuciones continuas en las concentraciones de sulfato en la lluvia de la nación, aumentan el pH general de las lluvias. El efecto combinado de esto es reducir la incidencia de la lluvia ácida en la mayoría de las regiones de los EE.UU. (NADP, 2007).

1.11.- Efectos del amoniaco sobre la salud

Siempre se debe tener en cuenta que todas las personas se encuentran expuestas a pequeñas cantidades de amoniaco en la vida diaria, pero este nivel no afecta en mayor grado ni la salud humana ni la estabilidad del medio ambiente. Posee un olor tan irritante que las personas pueden detectarlo antes que pueda causar daños graves.

El amoniaco es una sustancia altamente irritante para las mucosas. En forma líquida causa quemaduras en la piel y los ojos al contacto. Es también una sustancia venenosa y puede ser fatal por inhalación en grandes cantidades.

Todos los síntomas pueden tener efecto retardado. No se ha clasificado esta sustancia como generadora de cáncer pero en presencia de otros químicos puede promover la generación de algunos tipos de cáncer.

Por lo general respirar amoniaco en concentraciones altas, pero no letales, puede causar laringitis, dificultad para respirar, sensación de ahogo y dolor en el pecho. También a partir de la inhalación puede generarse edema pulmonar y neumonía.

Por respiración de amoníaco en áreas de concentraciones altas, el amoníaco puede generar segregación de flemas espumosas de color rosado, convulsiones y coma.

El contacto con los ojos produce irritación, dolor, conjuntivitis (ojos rojos e inflamados), lagrimación y erosión corneal. También es posible la pérdida de la visión en situaciones extremas de concentración o en salpicaduras de soluciones acuosas concentradas o gas licuado (Nickolette Roney, 2004).

1.12.- Técnicas para la determinación de NH₃ (g) en la atmósfera

Varias técnicas se han utilizado para la determinación de NH₃ (g) en la atmósfera. Estos métodos incluyen la quimioluminiscencia directa, los paquetes de filtración, despojadores y lavadores de gases y, en general muestran un buen resultado.

Los muestreadores pasivos de compuestos gaseosos están encontrando una mayor aplicación dentro del medio ambiente. En los muestreadores pasivos, el compuesto se difunde en la atmósfera de interés a la superficie de un reactivo, que atrapa el gas químicamente.

En comparación con los métodos convencionales, los muestreadores pasivos son menos costosos, se puede implementar sin vigilancia durante un largo período, y no requieren electricidad. Así, los muestreadores pasivos se pueden implementar en grandes cantidades y en un área más grande para el muestreo y modelación de las fuentes, distribución y el destino de los gases en el ambiente.

Mientras que el muestreador pasivo Ogawa ha sido utilizado con éxito para la determinación de una variedad de especies gaseosas, tales como NO, NO₂, NO_x, O₃, SO₂, y NH₃, su eficacia para la determinación de NH₃ (g) no ha sido bien establecido, especialmente sobre la amplia gama de concentraciones que se encuentran en áreas agrícolas (M.J. Roadman, 2003).

CAPÍTULO 2

Cámaras de dilución, tubos de permeación y de difusión

A continuación se presenta un resumen de las diversas técnicas y procedimientos sobre las cámaras de dilución, tubos de permeación y difusión.

2.- Cámara de dilución

Las cámaras de dilución son sistemas que se utilizan para la generación de atmósferas controladas, en estas técnicas lo más importante es poder mantener constante el flujo volumétrico del aire, la temperatura del medio y la velocidad de permeación del contaminante, para así poder producir concentraciones que se mantengan constantes.

A continuación se muestran diferentes usos de dichas cámaras de dilución, donde se muestra su esquema y una pequeña descripción de cómo se emplean.

2.1.- Generadores basados en fuentes con limitaciones de difusión de flujo continuo

Primer ejemplo, Lucero *et al* en 1993 utilizaron una cámara de dilución para obtener concentraciones conocidas de un explosivo, a través de un sistema de permeación. (Jay W. Grate, 2012)

En 1993, Lucero *et al* de la Administración Federal de Aviación de Estados Unidos (FAA) utilizaron un generador de vapor (ver Fig. 2) para obtener concentraciones conocidas de un explosivo procedentes de una bolsa de teflón de paredes delgadas (ver Fig. 3A).

Estas bolsas se prepararon mediante un sellado térmico de los bordes de las películas de teflón, variando el tamaño y el espesor de la película según sea necesario para obtener las velocidades de permeación deseadas.

Es decir la velocidad con la que la masa de la especie de interés sale del contenedor a través de los poros de la membrana limitante por unidad de tiempo.

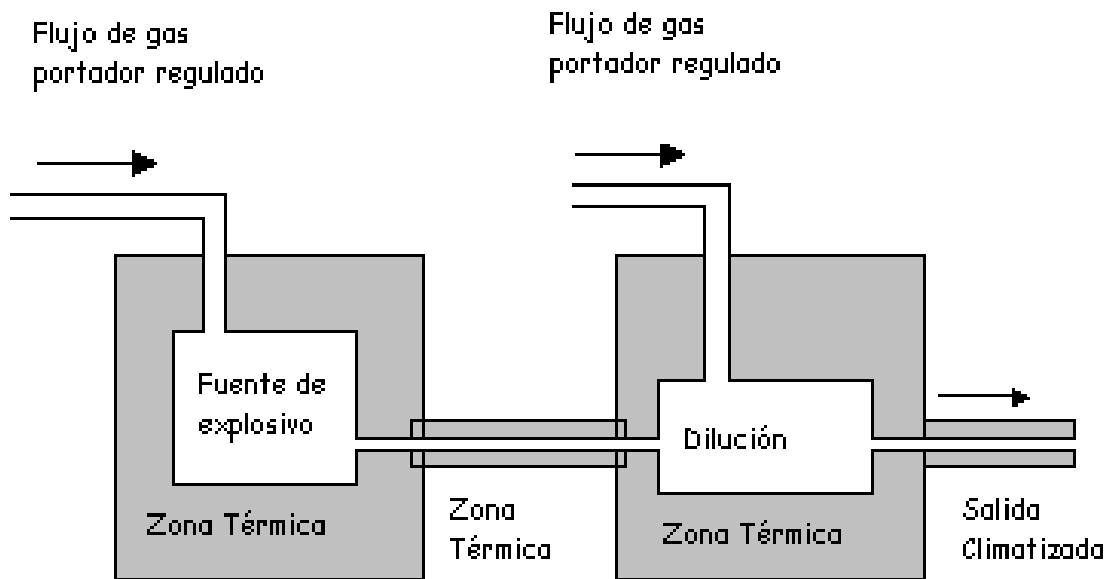


Figura 2. Componentes típicos para los sistemas de generación de vapor, estos generadores de vapor requieren varias zonas térmicas y controles de temperatura. (Jay W. Grate, 2012)



Compuesto explosivo en bolsa de permeación de teflón

Figura 3A. Bolsa de permeación que proporciona un flujo constante de vapor de la especie de interés, donde la masa de la bolsa es lo suficientemente pequeño para permitir un peso exacto de la pérdida de masa de interés con respecto al tiempo. (Jay W. Grate, 2012)

Las bolsas estaban contenidas en una cámara térmica a 348 K, que consiste en un tubo de metal poroso rodeado por un tubo de metal sólido, el portador del gas calentado se suministra al espacio anular entre los tubos, fluyendo a través de la pared porosa en el tubo interior, minimizando así la adsorción de vapor en las paredes de los tubos interiores.

La salida de esta cámara de generación de vapor fue introducida en una membrana tubular a 423 K y en un cartucho depurador. La difusión de moléculas de vapor a través de la membrana tubular en el gas portador de dilución produce un flujo altamente diluido de vapor de explosivo.

Este enfoque de generación utiliza dos etapas de limitación difusiva - la bolsa de permeación de la membrana tubular y - un flujo de masa constante en el gas portador de dilución.

La concentración generada depende del flujo de masa distribuida en un flujo volumétrico determinado de gas de dilución; el primero es constante para una bolsa dada de permeación de explosivo, o de la membrana tubular, mientras que el flujo de gas de dilución se puede variar en un amplio intervalo.

La salida al dispositivo final de prueba se puede cambiar entre un gas portador limpio y la muestra explosiva con una válvula. Este enfoque era único en el uso de las limitaciones de la permeación, debido a la generación de niveles excepcionalmente bajos del explosivo para las pruebas del sistema y el logro de altos niveles de dilución, mientras que se logró ser conservador con el uso de gases portadores.

Por ejemplo, se obtuvo un flujo de ciclotrimetiltrinitramina (RDX) con una concentración conocida a partir de una bolsa de permeación con un flujo de 1 L/min de gas portador para generar una concentración de RDX de aproximadamente 1500 veces menor que la presión de vapor saturado a 348 K. A un flujo de gas portador de 1 L/min la concentración de RDX que se generó es de 2×10^{-3} ppt o 2×10^{-14} g/min, aunque no se proporcionaron las mediciones analíticas para la validación de estos valores.

La velocidad de permeación de la bolsa de teflón fue calibrada mediante la determinación periódica de la pérdida de peso (gravimétrico) durante un periodo, en este caso de semanas.

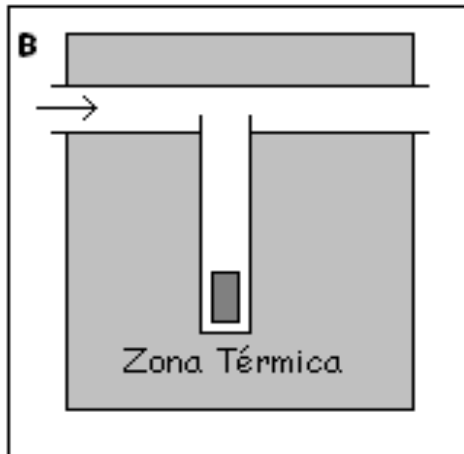
Los dispositivos de permeación desarrollan un gradiente a través de la membrana de permeación de alta concentración constante en el "interior" a la concentración diluida en el exterior; mantener este gradiente a través del espesor de la membrana es esencial para obtener y conservar una tasa de flujo de masa estable conocida del compuesto de interés.

En consecuencia, un sistema de permeación tiene que estar basado efectivamente en la generación de vapor constante en todo el periodo tiempo, independientemente de si la salida final se dirige a la salida del instrumento o a los residuos, o incluso si el generador se utiliza en absoluto, con el fin de mantener este gradiente. (Jay W. Grate, 2012)

2.1.1.- Generación de concentraciones conocidas por un tubo de difusión

Segundo ejemplo, Lucero *et al* utilizaron una cámara de dilución para obtener concentraciones conocidas de un explosivo, procedente de un tubo de difusión como medio para generar las concentraciones que se desean. (Jay W. Grate, 2012)

Un método de tubo de difusión fue descrito por Eiceman *et al* en 1997. (Jay W. Grate, 2012) Las muestras sólidas de trinitrotolueno (TNT), RDX o tetranitrato de pentaeritritol (PETN) se cargaron en la parte inferior de un tubo de resonancia magnética nuclear (RMN) que sirve como un tubo de difusión con una precisión de agujero de diámetro y la longitud interna definida (ver. Fig. 3B).



Compuesto explosivo en el tubo, por el cual los vapores se difunden

Figura 3B. Un tubo de difusión. En todos los casos, la concentración de vapor generado, depende de la temperatura, y tener un control térmico preciso es importante. (Jay W. Grate, 2012)

Fuera del tubo los vapores de difusión fueron arrastrados por un gas portador, creando así un gradiente en su longitud, desde la fuente sólida hasta la salida. La velocidad de salida del flujo de masa de vapor depende de la temperatura, presión de vapor y la difusividad molecular del explosivo, así como las dimensiones del tubo de difusión.

El sistema se configuró de tal manera que todas las superficies húmedas eran de vidrio y el tubo de difusión podría ser retirado fácilmente para las determinaciones periódicas de las masas. El sistema en su conjunto tenía cuatro zonas térmicamente controladas, incluyendo una salida de vapor caliente. La temperatura en la que se encontraba el tubo de difusión era de 352 a 423 K para poder variar el flujo de la masa del vapor generado.

Este estudio fue extremadamente cuidadoso en la determinación del rendimiento del generador. El flujo de las masas se determinó gravimétricamente pesando periódicamente la fuente, trazando las mediciones de la microbalanza que se utilizó bajo los estándares Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST).

También se midieron las concentraciones de salida para TNT con espectrometría de movilidad de iones.

La pureza química de los vapores generados se determinó por espectrometría de masas. Para TNT las determinaciones gravimétricas y las determinaciones por medio de espectrometría de movilidad de iones a 79°C fueron las esperadas según los cálculos realizados.

Los flujos de la masa fueron de varios ng/s hasta unos pocos pg/s debido a la temperatura de la fuente y se mantuvieron estables durante varios cientos de horas de funcionamiento continuo.

La salida final se puede conmutar a través de un módulo añadido a la etapa de salida. (Jay W. Grate, 2012)

2.2.- Validación de cámara de muestras de pasivos de amoniaco

Tercer ejemplo, Nina Gartman *et al* utilizaron una cámara de dilución capaz de producir concentraciones conocidas y así poder evaluar diferentes muestreadores pasivos. (Nina Gartman, 2010)

2.2.1.- Resumen de pruebas empleando una cámara

Nina Gartman *et al*, utilizaron una cámara de pruebas ambientales integrada por una caja de plexiglás recubierta de teflón de 0.035 m³ (ver fig. 4), de 61 cm de largo por 30.5 cm de ancho por 19 cm de alto, para evaluar muestreadores pasivos. Los muestreadores (ver fig. 5) estaban suspendidos de una rejilla en el techo de la cámara en una configuración aleatoria. Los ventiladores de circulación se utilizan para garantizar las condiciones de un buen mezclado.

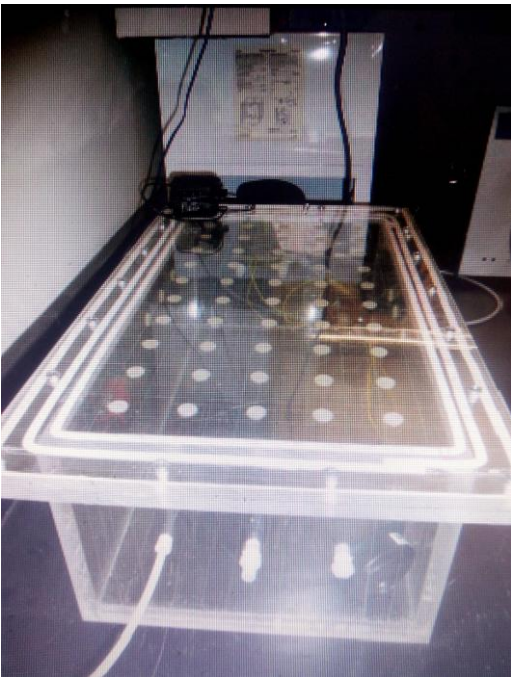


Figura 4. Cámara de pruebas (Nina Gartman, 2010)

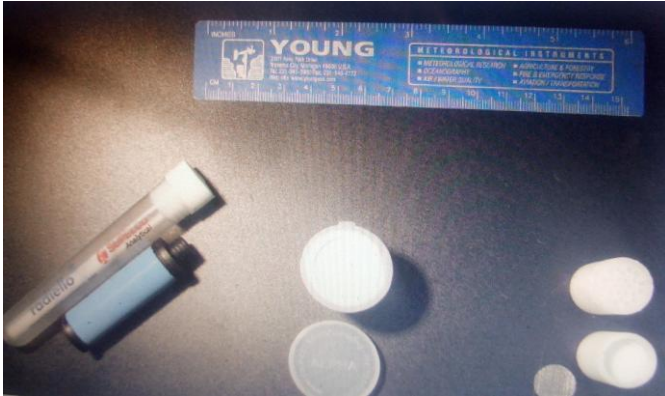


Figura 5. Muestreadores pasivos (Nina Gartman, 2010)

Los gases que se utilizan para la prueba fueron suministrados por cilindros de gases estándar con las concentraciones verificadas mediante circuito cerrado de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con burbujeadores.

Los factores empíricos se calcularon para cada tipo de muestras, así como la relación de las concentraciones medidas a la concentración de gas estándar. (Nina Gartman, 2010)

2.3.- El uso de tubos de difusión pasiva para controlar los contaminantes del aire

Cuarto ejemplo, David G. Nash *et al* utilizaron una cámara de dilución para evaluar tubos de difusión pasiva, y utilizaron tubos de permeación para emitir una cantidad de masa conocida. (David G. Nash, 2010)

El muestreo de contaminantes en fase gaseosa es esencial para comprender los patrones de exposición y establecer un vínculo entre la exposición y la salud.

La medición de las bajas concentraciones encontradas al aire libre o en el espacio de algunos contaminantes o especies químicas, normalmente requiere de grandes y costosos instrumentos que utilizan energía eléctrica.

Debido a lo anterior los tubos de difusión pasiva colorimétricos, que normalmente se utilizan para muestrear concentraciones elevadas de contaminantes en el aire en lugares de trabajo para períodos de muestreo de un par de horas, fueron usados por Nash *et al* (David G. Nash, 2010), para evaluar la medición de concentraciones mucho más bajas de los mismos contaminantes por períodos de hasta una semana.

Estos tubos son pequeños, de bajo costo y no requieren energía eléctrica. Se estudiaron las respuestas de los tubos de difusión de CO, H₂S, NO₂, SO₂, y el benceno. Las concentraciones bajas de contaminantes producidas por el muestreo que fueron medidas con los tubos de difusión pasiva coinciden razonablemente bien con las verdaderas concentraciones de todos los contaminantes excepto NO₂.

Estos resultados sugieren que los tubos de difusión pasivos pueden proporcionar un método barato y discreto pero eficaz para muestrear las concentraciones bajas de contaminantes. Los tubos de difusión pasiva puede ser particularmente útil en los muestreos donde la variabilidad espacial de las concentraciones es alta y donde el costo de los instrumentos tradicionales de muestreo es una preocupación.

Estos muestreadores pasivos generalmente contienen un filtro o sustrato que requiere procesamiento posterior a la de la muestra por métodos tales como la extracción y el análisis por espectrofotometría UV-VIS o cromatografía de iones tratada químicamente. Los tubos de difusión pasiva, colorimétricos estudiados aquí no requieren procesamiento posterior a la muestra.

2.3.1.- Experimentos

Un esquema del montaje experimental utilizado para evaluar la respuesta de los tubos de difusión pasiva a bajas concentraciones de contaminantes, se puede observar en la figura 6, donde se muestra el funcionamiento del sistema y la dirección de flujo dentro del mismo.

Las concentraciones de contaminantes conocidos, se generaron en una de dos maneras. Para H_2S , NO_2 , SO_2 , y benceno, se utilizó aire comprimido, el flujo es controlado por un regulador y es pasando a través de carbón activado con el fin de remover impurezas y de un filtro absoluto, de ahí es alimentado a un rotámetro calibrado y a un matraz que contenía un tubo de permeación. El tubo de permeación emite contaminantes en el aire a una velocidad de masa conocida, determinada mediante el pesado durante cada determinado número de días durante varios meses.

En el caso de CO , el flujo fue medido a partir de un cilindro de gas en el cual el CO contiene una concentración certificada que se diluyó con un flujo de aire libre de impurezas. En este caso la concentración conocida se determinó multiplicando la concentración de CO obtenida del cilindro por la relación de flujo desde el cilindro al flujo total.

La concentración se cambió de experimento a experimento modificando el flujo de aire limpio a través del sistema. El aire con el contaminante a una concentración conocida, pasa a una cámara de 0.028 m^3 que contenía tubos de difusión en triplicado para el contaminante de interés.

Para cada contaminante se realizaron experimentos con cuatro concentraciones diferentes. En cada experimento la longitud de la mancha de color que se desarrolló en cada uno de los tres tubos de difusión pasiva se leyó en múltiples ocasiones durante un período de una semana. (David G. Nash, 2010)

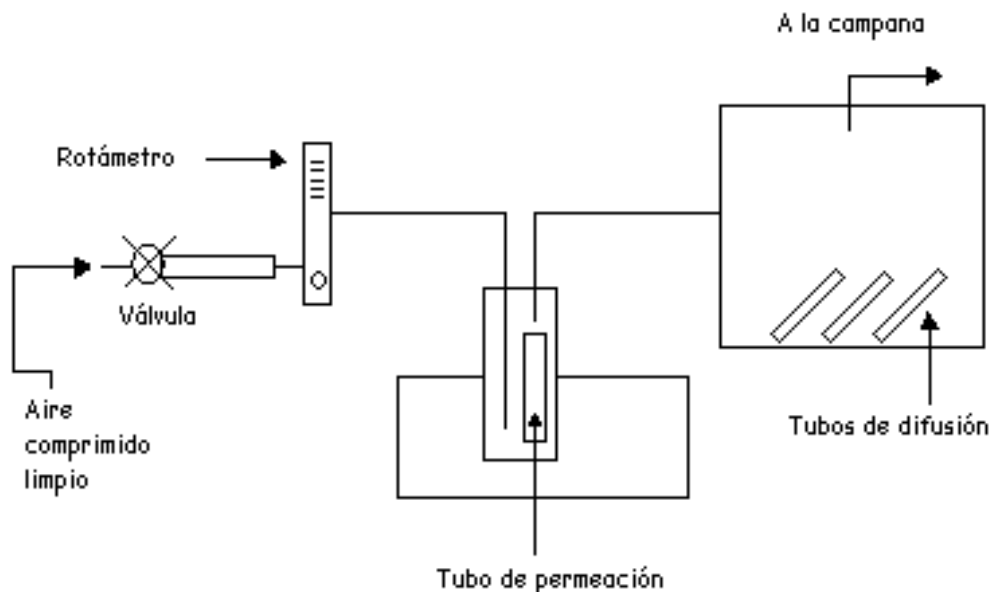


Figura 6. Esquema de configuración para la prueba del tubo de difusión. (David G. Nash, 2010)

2.4.- Determinación del dióxido de nitrógeno en el aire ambiente mediante el uso de una técnica de muestreo pasivo y trietanolamina como absorbente

Quinto ejemplo, Gorski *et al* (Gorski, 1991). Utilizaron una cámara de dilución para determinar dióxido de carbono, proveniente de dispositivos de permeación, mediante el uso de muestreadores pasivos.

En este trabajo se midieron y explicaron los efectos de la temperatura y de la humedad, que se obtienen debido a la aplicación de los trietanolamina (TEA) como absorbente.

2.4.1.-Sección experimental

2.4.1.1.-Procedimiento analítico

En algunas pruebas se utilizaron discos que contenían filtros de 25 mm de microfibras de vidrio, filtros de celulosa, y diferentes tipos de materiales de fibra, se utilizan en lugar de los discos textiles de nylon con trietanolamina (TEA) como portador.

2.4.2.- Generación de atmósferas con humedad constante

Las siguientes soluciones acuosas saturadas de sustancias inorgánicas fueron colocadas dentro de desecadores a 293 K para obtener una humedad relativa dada entre paréntesis: $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (9%), $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (32%), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (53%), $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$ (73%), NH_4Cl (79%), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (90%). Para 0 % de humedad relativa, se aplicaron tamices moleculares de 5-Å.

Para evaluar la curva de equilibrio entre la humedad relativa y la concentración de TEA, se llevó a cabo una serie de mediciones. Para cada valor de humedad relativa se pesaron cinco muestras sin tapas con una precisión de 1 mg, tres de ellos fueron tratados de la forma habitual, con 0.1 mL de 20% (m/m) solución acuosa de TEA, y se coloca dentro de un desecador apropiado en 20°C junto con las dos muestras restantes.

Después de 24 y 72 h, las muestras se pesaron de nuevo. La concentración final de TEA se calculó después de restar la masa media de la humedad absorbida por los muestreadores que no habían sido tratados con TEA.

2.4.3.- Generación de mezclas estándar de NO_z.

Concentraciones conocidas de dióxido de nitrógeno se generan dinámicamente mediante el uso de dispositivos de permeación. El sistema se muestra esquemáticamente en la Figura 7.

Una corriente de aire limpio y seco se bombeó con una velocidad de flujo constante de 30 mL/min mediante un dispositivo de permeación. El dispositivo de permeación se realizó en $35 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ con un termostato. Se aplicaron varios dispositivos de permeación con distintas velocidades de permeación (determinado gravimétricamente) de dióxido de nitrógeno que van de 0.2 a 0.5 pg/min.

Un dispositivo de permeación adicional que contiene dióxido de azufre (con una permeación de 1.2 pg/min) se utilizó para los estudios sobre los efectos de interferencia. El importe total producido de NO_2 por un dispositivo de permeación se diluyó con otra corriente de aire purificado, cuyo caudal se mantuvo constante en el rango de 5 a 10 L/min, dependiendo de la concentración deseada NO_z .

En experimentos con control de humedad relativa, el aire de dilución se pasó a través de un burbujeador que contiene una solución de una humedad constante (ver párrafo **2.5.2**) para obtener una humedad relativa deseada.

Cuando el aire se hizo pasar a través de un burbujeador lleno de agua destilada, se obtuvo 100% de humedad relativa (a una temperatura dada). En las carreras donde la humedad relativa era de 0 %, la corriente de aire se secó adicionalmente con tamices moleculares de 5-Å. El aire cero se pasó a través de un contenedor en el que tres muestras eran expuestas en cada serie. Estas muestras se utilizaron luego como espacios en blanco durante el análisis.

La cámara de exposición fue construida a partir de un tubo de vidrio de borosilicato (35 mm de diámetro, longitud 250 mm). Los extremos se cierran con dos discos de politetrafluoroetileno con perforaciones para entrada y salida de la corriente de aire. Las conexiones entre el tubo y los discos fueron sellados con dos piezas de tubo de goma.

Para disminuir el área de la sección transversal de la cámara se colocó dentro de la ésta una pieza cilíndrica de Tarflen con tres tomas de corriente para muestreadores y como consecuencia, tiene el aumento de la velocidad lineal del aire sobre los muestreadores.

Por ejemplo, en un flujo de mezcla del orden de 5 L/min, la velocidad lineal fue de 60 cm/s, lo suficientemente alta para evitar que los muestreadores fueren sujetos al efecto de inanición. Un tubo de Teflón (ID 2 o 5mm) se aplicó para minimizar las pérdidas de adsorción de dióxido de nitrógeno. Suponiendo que las pérdidas de adsorción en la cámara de exposición y en el tubo fueron insignificantes, la verdadera "concentración" de NO, se calcula a partir de la masa conocida de dióxido de nitrógeno emitido por el dispositivo de permeación durante la carrera y el volumen total de la mezcla (en las condiciones estándar de 293 K y 101,3 kPa) las cuales se midieron con un medidor de gas húmedo.

La cámara de exposición, el contenedor con muestras en blanco, la unidad de la humedad del aire y el lecho de silica gel para la purificación del aire cero se coloca dentro de un armario climatizado.

Esto hizo posible mantener una temperatura constante en el rango de 30 a 50°C con una precisión de 1°C. La hermeticidad del sistema de generación de mezclas del ensayo fue controlado antes y después de cada carrera. (Gorski, 1991)

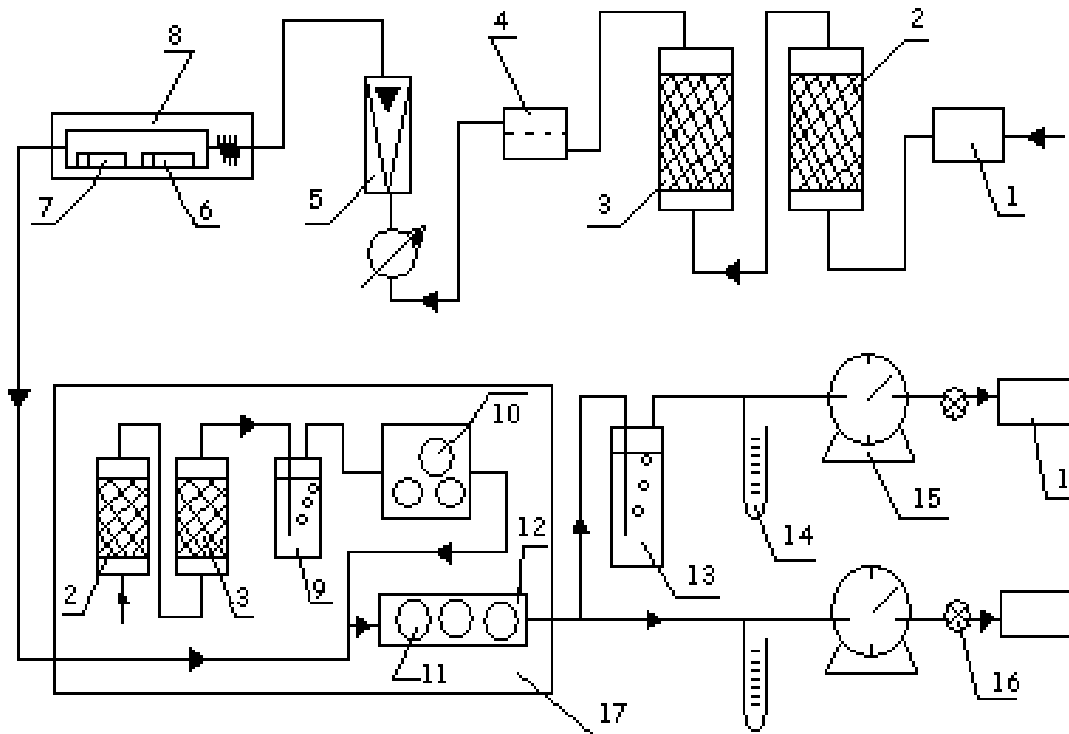


Figura 7. Esquema del sistema de flujo de la exposición de los muestreadores: 1. Bomba de aire: 2. Lecho de silica gel: 3. Lecho de zeolita: 4. Polvo fino: 5. Rotámetro: 6. Tubo de permeación de NO_2 : 7. Tubo de permeación de SO_2 : 8. Termostato: 9. Burbujeador que contiene la solución de humedad constante: 10. Muestras en blanco: 11. Muestras: 12. Cámara de exposición: 13. Burbujeador poroso para la determinación de NO_2 : 14. Manómetro: 15. Medidor de gas húmedo: 16. Válvula: 17. Armario climatizado. (Gorski, 1991)

Para la generación de concentraciones conocidas en un flujo de aire dado, es importante tener un sistema que produzca una cantidad de masa constante, y esto se puede generar a través de dos tipos de dispositivos, como pueden ser los tubos de permeación provenientes de fábrica o por medio de tubos de difusión que se pueden fabricar, a continuación se da una breve explicación de ambos.

2.5.- Tubos de permeación de marca VICI

Los dispositivos de permeación Dynacal son pequeñas cápsulas inertes, que contienen un compuesto químico puro en un equilibrio de dos fases entre la fase gas y la fase líquida o sólida (ver fig. 8). Son ideales para entornos de laboratorio y requieren un ambiente de temperatura controlada. A una temperatura constante, el dispositivo emite el compuesto a través de su membrana permeable a una velocidad constante. (Metronics, 2013)

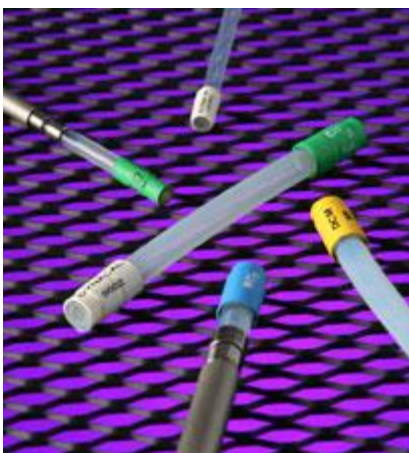


Figura 8. Dispositivos de permeación Dynacal (VICI Metronics)

Normalmente los dispositivos se insertan en un flujo de gas portador para generar atmósferas de prueba para la calibración de sistemas de analizadores de gas, probar las alarmas de concentraciones peligrosas de gas, o llevar a cabo estudios a largo plazo de efectos sobre los materiales o sistemas biológicos - en resumen, cualquier situación que requiera una concentración estable de un compuesto químico.

2.5.1.- Tipos de dispositivos de permeación

2.5.1.1.- Dispositivo Tubular

Este dispositivo es un cilindro permeable que contiene el material de referencia permeante que se desea, es el más ampliamente utilizado de los diversos dispositivos de permeación. La liberación de la sustancia química se produce por permeación a través de las paredes del tubo de teflón, dentro de la longitud entre los tapones impermeables. Una amplia gama de tasas se puede lograr mediante la variación de la longitud y el grosor del tubo, las tasas típicas van desde 5 ng/min a 50.000 ng/min. (Ver fig. 9)



Figura 9. Dispositivo tubular. (Metronics, 2013)

2.5.1.2.- Dispositivo tubular de vida útil extendida

Este dispositivo es esencialmente un dispositivo tubular estándar acoplado a un depósito de acero inoxidable impermeable. Este diseño ofrece una gama de velocidades de permeación correspondientes a un dispositivo tubular, pero tiene una vida útil significativamente mejorada por un factor de mejoramiento de 3 a una longitud activa de 5 cm, hasta un factor de 12 para un dispositivo de una longitud activa de 1 cm (ver fig. 10). (Metronics, 2013)



Figura 10. Dispositivo tubular de vida útil extendida. (Metronics, 2013)

2.5.1.3.- Dispositivo oblea

Estos dispositivos tienen sólo una pequeña ventana permeable a la cual se le da el nombre de oblea, por lo que las velocidades de permeación son generalmente más bajas que las velocidades producidas por los dispositivos tubulares.

La permeación se produce sólo a través de la oblea polimérica, la velocidad de permeación se controla variando el material de la oblea, el espesor de la oblea y el diámetro de la abertura de la permeación (Ver fig. 11).

Para los gases que tienen una alta presión de vapor y por lo tanto necesitan una elevada temperatura para producir una permeación dentro de un dispositivo tubular, se evita su contención dentro de ellos y pueden ser contenidos en un dispositivo de oblea. (Metronics, 2013)



Figura 11. Dispositivo oblea. (Metronics, 2013)

2.6.- Tubo de difusión

Wenyu muestra un ejemplo de las bases para fabricar un tubo de difusión y el uso del mismo. (Wenyu, 1989)

2.6.1.- Preparación de estándares de calibración para vapores orgánicos utilizando el método de tubo de difusión

El tubo de permeación es bastante útil para preparar dinámicamente muestras estándar, sin embargo, su intervalo de concentración es estrecho. Por esta razón, un número de analistas han recurrido a la utilización de tubos de difusión para preparar dinámicamente las normas de vapores orgánicos. El tubo difusión es muy simple y fácil de hacer, este dispositivo fue inventado antes que el tubo de permeación, pero ha obtenido amplias aplicaciones en los últimos años.

De acuerdo con los diferentes requisitos, un tubo de difusión de tamaño adecuado es seleccionado y llenado con la muestra de líquido orgánico. Este tubo no se puede utilizar más de una vez, pero también ofrece la ventaja de ser adecuado para ser reutilizado con otros materiales. También es adecuado para su uso con otros tubos en la generación de mezclas de vapores estándar.

Debido a que el tubo de difusión está calibrado por el método gravimétrico, la determinación de su velocidad de difusión es muy precisa y fiable. Este procedimiento dinámico para la preparación de vapores estándar elimina completamente el efecto de adsorción, que es importante en los procedimientos estáticos.

La concentración de los vapores de muestra preparada por este método puede ser alterada por varios órdenes de magnitud mediante una cuidadosa selección de la geometría del tubo y de los parámetros de trabajo.

2.6.1.1.- Tubo de difusión

El tubo de difusión (ver fig. 12) está construido a partir de vidrio. El depósito es de aproximadamente 15 mm de diámetro y de 40 a 60 mm de longitud y se llena con aproximadamente 8 ml de líquido. El largo del cuello que proviene del depósito es un capilar de vidrio con un diámetro preciso. La longitud del capilar puede variar de 90 a 120 mm, y su diámetro interior puede seleccionarse de acuerdo con las diferentes concentraciones requeridas. Un conjunto de cuatro tubos de difusión con diámetro interior 5, 2, 1 y 0.5 mm, respectivamente, son comercialmente disponibles. (Wenyu, 1989)

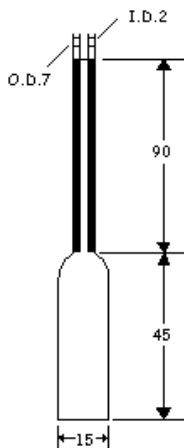


Figura 12. Tubo de difusión. (Wenyu, 1989)

2.6.1.2.- Termostato

Existen varios tipos de generadores de gas o vapor estándar que están comercialmente disponibles. La temperatura de este sistema puede ser controlada dentro de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ y está equipado con un gas portador, diluyente de gas, medidor de flujo y el sistema indicador de presión. También es posible construir el aparato de difusión (ver fig. 13) si el generador comercial no está disponible, el aparato se puede sumergir en un baño de agua termostático y es capaz de producir resultados razonablemente buenos. (Wenyu, 1989)

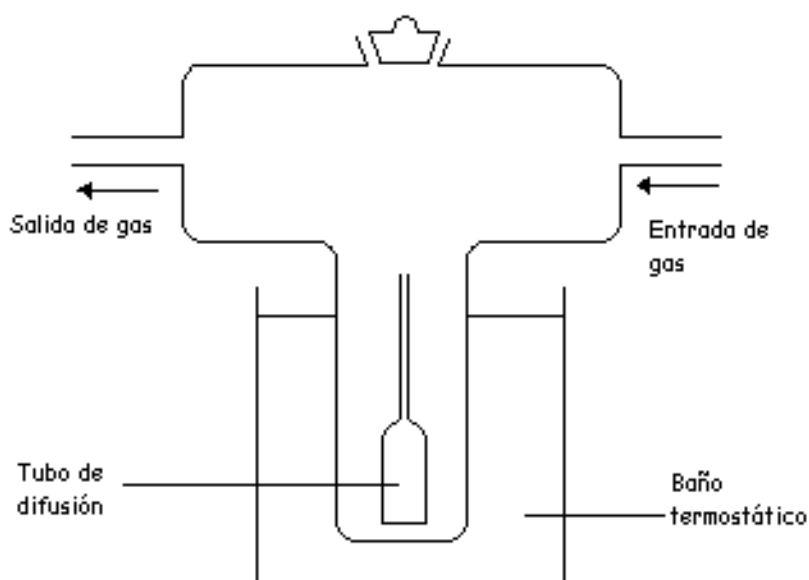


Figura 13. Aparato de difusión, con termóstato y tubo de difusión.
(Wenyu, 1989)

2.6.1.3.- Gas portador

En general el nitrógeno, argón o aire pueden ser utilizados como el gas portador. El mismo gas portador debe ser utilizado para la calibración de la determinación de las velocidades de difusión y también para la preparación de las muestras estándar; su pureza debe ser mejor que el 99.99% y el contenido de agua debe mantenerse lo más bajo posible.

2.6.1.4.- Flujo de agua, tubería y tubo de gas residual

Wenyu en 1989 utilizó rotámetros para medir el flujo con una velocidad de 0 a 2000 mL/min controlando así la velocidad de flujo del gas portador a través del tubo de difusión. Todas las partes del sistema estaban conectadas con acero inoxidable o con tubo de polietileno. Un tubo de carbón absorbente estaba conectado al tubo final, con el propósito de evitar la contaminación del medio ambiente con los vapores orgánicos. (Wenyu, 1989)

CAPÍTULO 3

Construcción de cámara de dilución, experimentos y resultados

3.1.- Metodología

En este trabajo se realizó la construcción de una cámara de dilución para obtener concentraciones gaseosas de contaminantes controladas, en este caso de amoniaco, por lo tanto para el montaje de esta cámara es necesario saber el grado de concentraciones que se tendrían que generar a partir de las concentraciones de amoniaco en la atmósfera en zonas urbanas, que van desde 3 ppb hasta 48 ppb (Nickolette Roney, 2004).

En esta cámara la base para la generación de las concentraciones de amoniaco se realizó con un tubo de difusión (fabricado en el laboratorio de Fisicoquímica Atmosférica (FQA) del Centro de Ciencias de la Atmósfera) y un tubo de permeación marca VICI. Este último se compró con una velocidad de permeación determinada desde fábrica, y es necesario conocer las características de dicho tubo de permeación.

3.1.1.- Tubo de Permeación VICI

Los dispositivos de permeación facilitan el método de producir concentraciones conocidas de gas en niveles de ppm (partes por millón) y ppb (partes por billón) para calibración de instrumentación analítica. Lo más importante, para un adecuado funcionamiento de cualquier sistema de calibración es mantener el dispositivo de permeación a una temperatura constante y a un flujo conocido de gas portador o gas acarreador. Para calcular la concentración de la corriente de calibración es necesario conocer la velocidad de permeación a una temperatura determinada.

El sistema de calibración se puede montar con un baño de agua a una temperatura constante y un tubo en forma de "U". Se requiere de un bombeo externo, que proporcione un flujo de gas portador a través de la cámara de calibración, con la dilución de flujo total ajustado de modo que hay un exceso de gas de calibración proporcionado a la entrada del analizador.

Los dispositivos de permeación requieren una corriente de carga seca, ya que cualquier humedad en el sistema se acumula en la superficie del tubo y forma depósitos corrosivos en el acero inoxidable

Previo al uso del tubo de permeación, es necesario acondicionar la temperatura de calibración y el flujo del gas portador para llevar al sistema al equilibrio. La mayoría de los equipos necesitan de 30 minutos a 3 horas para alcanzar el equilibrio. Un mejor método es calibrar el equipo un día antes de ser utilizado.

En este trabajo se utiliza un tubo de permeación tipo oblea, cuya especificación se encuentra en el capítulo 2, en el párrafo **2.5.1.3**.

A continuación se muestra los límites de presión que pueden soportar los dispositivos, es importante conocer esta información, para tener un buen funcionamiento del tubo de permeación.

Cuadro 5. Límite de presión en los dispositivos.

Tipo de Dispositivo	Límite de Presión (kPa)
Tubular de emisión alta (1/4 in de diámetro exterior x 0.30 in muro)	482.63
Tubular de emisión estándar (1/8 in de diámetro exterior x 0.30 in muro)	1378.95
Tubular de emisión baja (3/8 in de diámetro exterior x 0.090 in muro)	2968.42
Oblea (0.30 in de espesor)	3102.64
Oblea (0.050 in de espesor)	4826.33

Para generar las concentraciones conocidas que se desean, se necesita saber las especificaciones del tubo de permeación para poder tener un buen funcionamiento, como son su temperatura de estabilización y su velocidad de permeación, dichas especificaciones se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 6. Descripción del equipo para generar concentraciones conocidas de amoniaco en un flujo de aire.

- Tubo de permeación de amoniaco, 4.6 cm de longitud, 1.6 cm de diámetro. No. 140-693-0140-U30.
- Velocidad de permeación 12 ng/min.
- Temperatura de estabilización $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$
- Flujos: 0.4, 0.5, 1, 2 y 5 L/min

3.2.- Cálculos de concentraciones teóricas para un tubo de permeación, cuya velocidad de permeación es de 12 ng/min y un flujo de 5 L/min

Memoria de cálculo

$$Masa = V_p \times t \quad \dots \quad (1)$$

Donde: V_p es la velocidad de permeación (12 ng/min)

t es el tiempo en el que se lleva acabo el experimento (60 min)

$$Masa = 12 \frac{ng}{min} \times 60 \text{ min}$$

$$Masa = 720 \text{ ng}$$

$$Masa = \frac{720ng}{1000} = 0.72\mu g$$

$$Volumen = F \times t \quad \dots \quad (2)$$

Donde: F es el flujo volumétrico (0.0005 m³/min)

$$Volumen = \frac{0.005m^3}{min} \times 60 min$$

$$Volumen = 0.3m^3$$

$$Concentración = \frac{Masa}{Volumen} \quad \dots \quad (3)$$

$$Concentración = \frac{0.72\mu g}{0.3m^3}$$

$$Concentración = 2.4 \frac{\mu g}{m^3}$$

Se necesitan convertir las unidades de μg/m³ a ppb, para condiciones normales de 1 atm de presión y 298 K, se tiene la siguiente ecuación para realizar dicha conversión.

$$ppb = \frac{C(\frac{\mu g}{m^3})}{0.0409(PM)} \quad \dots \quad (4)$$

Para obtener el factor de conversión de 0.0409 se realizaron las siguientes operaciones a condiciones normales.

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad \dots \quad (5)$$

$$\frac{n}{V} = \frac{1 \text{ atm}}{(0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(298 \text{ K})}$$

$$\frac{n}{V} = 0.0409 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Las condiciones de temperatura y presión del sistema donde se encuentra el tubo de permeación para generar una concentración dada son constantes. La presión es de 0.77 atm y temperatura de 30°C ambos datos fueron verificados. El primero fue proporcionado por el Laboratorio de Electrónica del Centro de Ciencias de la Atmósfera, el segundo determinado con un regulador de termopar igualmente calibrado por el Laboratorio de Electrónica.

Con el dato de temperatura a 303 K y presión de 0.77 atm se realiza el cálculo del factor de conversión:

$$\frac{n}{V} = \frac{0.77 \text{ atm}}{(0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}})(303 \text{ K})}$$

$$\frac{n}{V} = 0.0309 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

La ecuación para la conversión de unidades queda:

$$ppb = \frac{C(\frac{\mu g}{m^3})}{0.0309(PM)} \quad \dots \quad (6)$$

Donde PM es el peso molecular del amoniac, tiene un valor de 17 g/mol y sustituyendo:

$$ppb = \frac{2.4 \left(\frac{\mu g}{m^3} \right)}{0.0309 \left(17 \frac{g}{mol} \right)}$$

$$ppb = 4.57$$

Entonces con una velocidad de permeación de 12 ng/min y un flujo volumétrico de 5 L/min se obtiene una concentración de 4.57 ppb.

A continuación se presentan los cuadros de las concentraciones generadas con el mismo tubo de permeación a diferentes flujos, dichas concentraciones se producen dentro del rango que se espera obtener en el ambiente.

Cuadro 7. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 5 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación descrito en el cuadro 6.

Flujo de 5 L/min							
F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)
5	0.005	60	720	0.72	0.3	2.4	4.57
5	0.005	90	1080	1.08	0.45	2.4	4.57
5	0.005	120	1440	1.44	0.6	2.4	4.57
5	0.005	240	2880	2.88	1.2	2.4	4.57

Cuadro 8. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 2 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación descrito en el cuadro 6.

Flujo de 2 L/min							
F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)
2	0.002	60	720	0.72	0.12	6	11.42
2	0.002	90	1080	1.08	0.18	6	11.42
2	0.002	120	1440	1.44	0.24	6	11.42
2	0.002	240	2880	2.88	0.48	6	11.42

Cuadro 9. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 1 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación descrito en el cuadro 6.

Flujo de 1 L/min							
F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)
1	0.001	60	720	0.72	0.06	12	22.84
1	0.001	90	1080	1.08	0.09	12	22.84
1	0.001	120	1440	1.44	0.12	12	22.84
1	0.001	240	2880	2.88	0.24	12	22.84

Cuadro 10. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 0.5 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación descrito en el cuadro 6.

Flujo de 0.5 L/min							
F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)
0.5	0.0005	60	720	0.72	0.03	24	45.69
0.5	0.0005	90	1080	1.08	0.045	24	45.69
0.5	0.0005	120	1440	1.44	0.06	24	45.69
0.5	0.0005	240	2880	2.88	0.12	24	45.69

Cuadro 11. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 0.4 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación descrito en el cuadro 6.

Flujo de 0.4 L/min							
F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)
0.4	0.0004	60	720	0.72	0.024	30	57.11
0.4	0.0004	90	1080	1.08	0.036	30	57.11
0.4	0.0004	120	1440	1.44	0.048	30	57.11
0.4	0.0004	240	2880	2.88	0.096	30	57.11

3.3.- Diseño de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas, sistema A para concentraciones en órdenes de ppb

Partiendo de los datos hasta ahora obtenidos, se empieza a hacer el diseño de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas.

En primer lugar se necesita aire limpio y seco, para esto se tiene un tanque de aire comprimido, posteriormente se colocan tres tipos de "lavadores de gases" los que se utilizan como medio para limpiar una corriente de aire. (Ver fig. 14)

El primer limpiador que se coloca es de drierita, esta sirve para eliminar la humedad de la corriente de aire. El segundo limpiador es de carbón activado, utilizado para quitar a los hidrocarburos (compuestos de hidrógeno y carbono) y a los compuestos orgánicos volátiles (compuestos de hidrógeno, carbono y oxígeno); por último se coloca un limpiador de sulfato ferroso, el cual se utiliza para eliminar los diferentes compuestos de nitrógeno (NO_x).

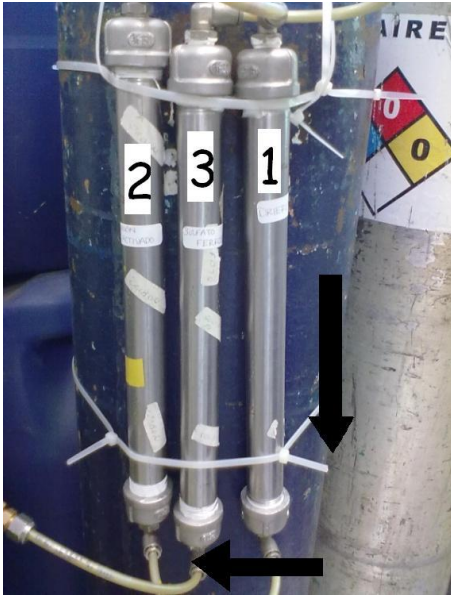


Figura 14. Lavadores de aire de 1.- Drierita, 2.- carbón activado y 3.- sulfato ferroso.



Figura 15. Tanque de aire conectado con los lavadores de aire.

A continuación en la Figura 16, se muestra esquemáticamente la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas.

Diagrama del sistema

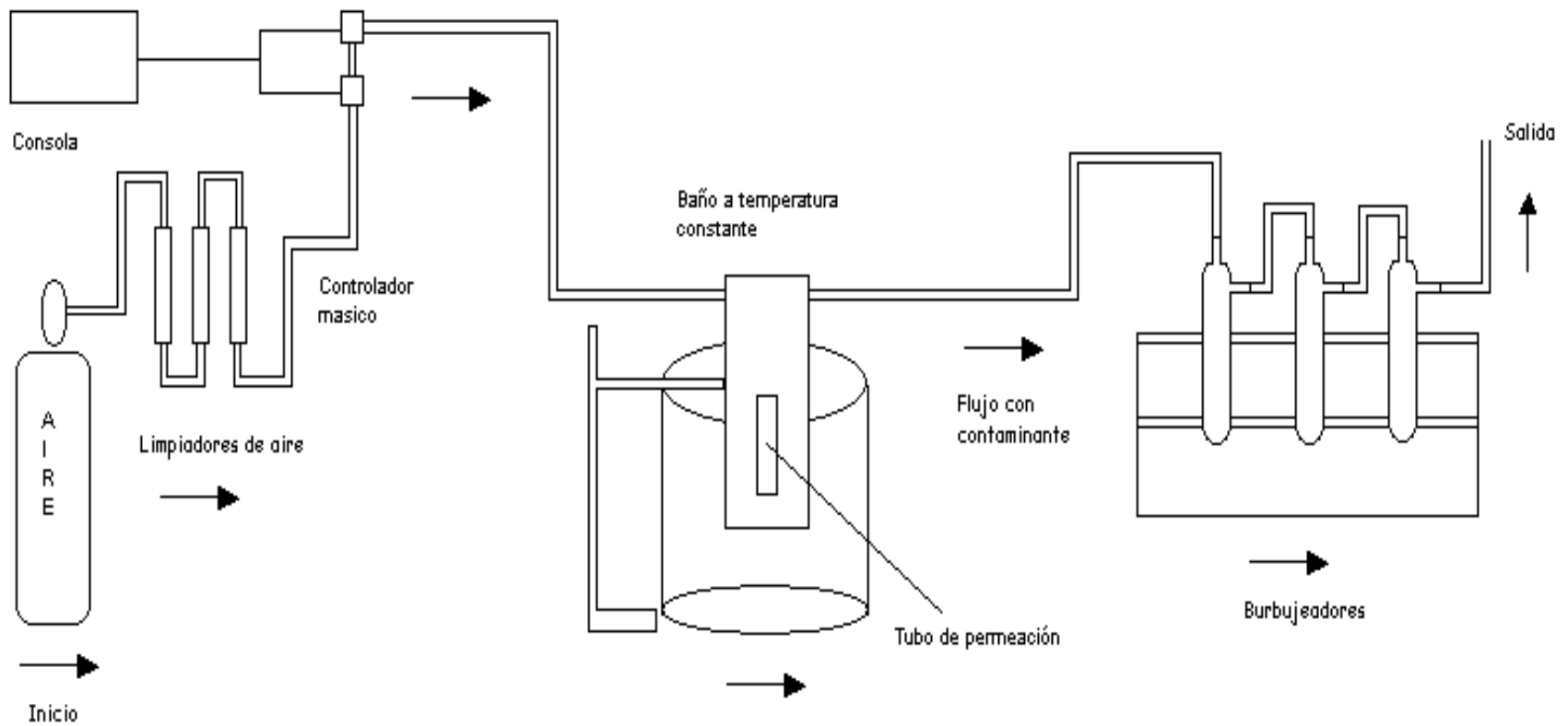


Figura 16. Sistema A. Cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas.

La corriente de aire limpio procedente del tanque de aire con los lavadores de aire, se conecta a los controladores de flujo másico (Ver fig. 17), dichos controladores se conectan a su vez a una consola (Ver fig. 18), que regula el flujo que pasa por el controlador.

Cuadro 12. Descripción de los controladores de flujo másico.

- Advanced Specialty Gas Equipment (ASGE)
- Modelo 202-4117-13FRC
- S/N 0103030230788001
- Gas. Aire
- Rango de flujo: 5 LPM (litros por minuto)

Cuadro 13. Descripción de consola.

- Advanced Specialty Gas Equipment (ASGE)
- Modelo FM4660A



Figura 17. Controladores de flujo másico.



Figura 18. Consola para regular los controladores de flujo másico.

Todas las mangueras que se utilizan para realizar las conexiones son de Tygon®, este material es el adecuado por sus características físicas, no permite adsorción en su interior; hecho importante debido a que el sistema requiere que no haya pérdidas en las paredes del sistema. El flujo del gas portador que se generó del cilindro de aire comprimido se envía al tubo en forma de "U" que contiene el tubo de permeación a temperatura constante.

El tubo de permeación de amoniaco (Tubo Vici No. 140-693-0140-U30.) se estabilizó durante 24 h a una temperatura de 30°C, para obtener una velocidad de permeación de 12 ηg/min. Esta velocidad de permeación está calibrada a la temperatura mencionada, por lo tanto la regulación de la temperatura es de suma importancia para obtener la concentración deseada.

El sistema de calentamiento constante se integra de una cuba llena con agua, en ésta se introduce una resistencia para calentar hasta la temperatura deseada el volumen de agua (Ver fig. 19). La cuba tiene un sensor electrónico que apaga o enciende la resistencia según se necesite para mantener la temperatura adecuada (Ver fig. 20). En el interior de esta cuba se introduce un tubo de cuarzo en forma de "U". En el interior de este tubo "U" se introduce el dispositivo de permeación (ver fig. 21), a través de éste se hace pasar el flujo de gas portador en volumen y velocidad determinados por los controladores máxicos (ASGE).

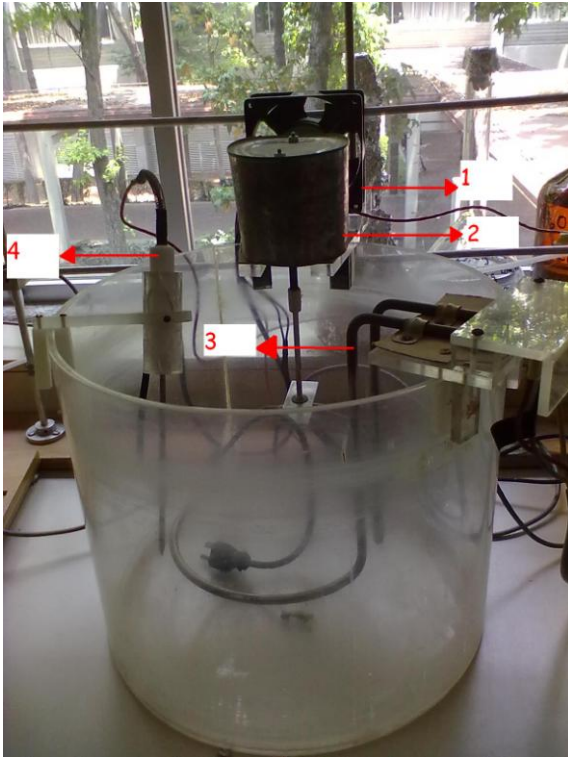


Figura 19. Componentes del sistema de calentamiento constante, 1.- ventilador para el agitador, 2.- agitador, 3.- resistencia, 4.- termómetro.



Figura 20. Sensor electrónico regulador de la resistencia.



Figura 21. Tubo de "U", con tubo de permeación en su interior.

Es importante que las conexiones que se emplean después del sistema del calentamiento sean de acero inoxidable, esto debido a las propiedades físicas del material, ya que se debe de seleccionar de acuerdo con el contaminante usado. Este tipo de información se puede revisar en el catálogo 4100-9/ES de Parker®.

La concentración conocida generada del contaminante (amoníaco) a partir de tubo en forma de "U" es ahora enviada a los muestreadores o sistemas de muestreo que se desean calibrar.

En este caso se utilizó un método de muestreo llamado burbujeadores para la determinación de amoníaco. Para comprobar que la cámara montada funciona correctamente, la cual se construyó en el laboratorio de Físicoquímica Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera.

Con los datos de velocidad de permeación a un flujo y temperatura determinados de aire limpio se generó una concentración conocida de amoníaco, cálculos presentados en los cuadros del 7 al 11 del capítulo 3. Estas concentraciones se hicieron pasar a través de burbujeadores para la determinación de amoníaco atmosférico.

Una vez que finalizó cada prueba se determinó analíticamente, por medio del método de indofenol, descrito en la sección **3.6.2**, la masa capturada de amoníaco en la solución de los burbujeadores para corroborar que se genera la concentración correcta del contaminante que se desea en el flujo de la cámara de dilución.

3.4.- Cámara de dilución para generación de concentraciones de orden de partes por trillón

El sistema descrito en la sección **3.2** no puede generar concentraciones inferiores a **1 ppb** del contaminante de interés por lo que se rediseñó el sistema para generar concentraciones más pequeñas de amoníaco, en el orden de partes por trillón (ppt). Estas concentraciones de amoníaco pueden ser generadas por el tubo de permeación VICI con dilución.

Dichas concentraciones que se ocuparon son las concentraciones típicas esperadas en zonas rurales remotas que pueden estar por debajo de 50 ppt hasta 200 ppt (Barbara J. Finlayson-Pitts, 2000).

Para generar estas concentraciones se utiliza el sistema de generación controlado con dilución, ya que el tubo de permeación a 12 ng/min no las puede generar con un flujo directo de gas acarreador.

Se realizó una conversión de unidades de partes por billón (ppb) a partes por trillón (ppt).

Dónde:

$$1ppb = 1000ppt \quad \dots (7)$$

$$4.57ppb = 4568.82ppt$$

Cuadro 14. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 5 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación VICI.

F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)	Concentración (ppt)
5	0.005	60	720	0.72	0.3	2.4	4.57	4568.82
5	0.005	90	1080	1.08	0.45	2.4	4.57	4568.82
5	0.005	120	1440	1.44	0.6	2.4	4.57	4568.82
5	0.005	240	2880	2.88	1.2	2.4	4.57	4568.82

Cuadro 15. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 10 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación VICI.

F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)	Concentración (ppt)
10	0.01	60	720	0.72	0.6	1.2	2.28	2284.41
10	0.01	90	1080	1.08	0.9	1.2	2.28	2284.41
10	0.01	120	1440	1.44	1.2	1.2	2.28	2284.41
10	0.01	240	2880	2.88	2.4	1.2	2.28	2284.41

Cuadro 16. Concentraciones generadas, masa acumulada de amoniaco con un flujo volumétrico de 15 L/min a una temperatura de 303 K y una presión de 0.77 atm, con el tubo de permeación VICI.

F (L/min)	F (m ³ /min)	t (min)	Masa acumulada (ng)	Masa acumulada (μg)	Volumen (m ³)	Concentración (μg/m ³)	Concentración (ppb)	Concentración (ppt)
15	0.015	60	720	0.72	0.9	0.8	1.52	1522.94
15	0.015	90	1080	1.08	1.35	0.8	1.52	1522.94
15	0.015	120	1440	1.44	1.8	0.8	1.52	1522.94
15	0.015	240	2880	2.88	3.6	0.8	1.52	1522.94

Para este sistema se incorporó la parte de dilución dentro de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas, la parte de dilución consta de una corriente nueva de aire, que es proporcionada por una bomba, que al igual que la que proviene del tanque tiene que estar seca y limpia. Para esto se implementaron cuatro lavadores de gas que son un medio para limpiar la corriente de aire.

El primer limpiador utilizado es de fibra de vidrio (limpiador metálico) que eliminó las partículas en la corriente de aire. El segundo contiene drierita para eliminar humedad. El penúltimo limpiador es de carbón activado para quitar los hidrocarburos y compuestos orgánicos volátiles; por último se coloca un limpiador de sulfato ferroso para eliminar los diferentes compuestos de nitrógeno (NO_x). (Ver Fig. 22)

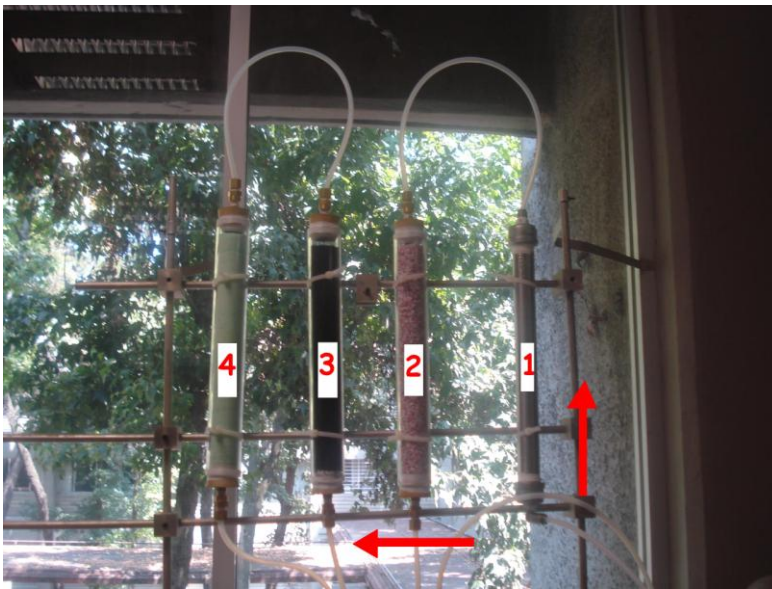


Figura 22. Limpiadores de aire, 1.- fibra de vidrio, 2.- drierita, 3.- carbón activado y 4.- sulfato ferroso.

El flujo de aire procedente de los limpiadores es conectado y regulado a través de un sistema de controladores másicos, ver descripción en el cuadro 12, sección 3.3, acoplados a la consola modelo FM4660A electrónica. Esta configuración permite regular la concentración del contaminante en el flujo de aire que se hace pasar al muestreador, a mayor flujo de aire la concentración del amoniaco es menor.

Una vez que la corriente sale de los controladores, el flujo de aire se dirige hacia un mezclador (Ver Fig. 23) en su interior tiene cuatro capas de mallas y al pasar los diferentes flujos de aire por los orificios de las mallas se produce el mezclado, diseñado y armado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, que también está conectado a la corriente de aire que contiene el contaminante, a una determinada concentración.



Figura 23. Mezclador.

En la Figura 24 se representa esquemáticamente la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas con dilución.

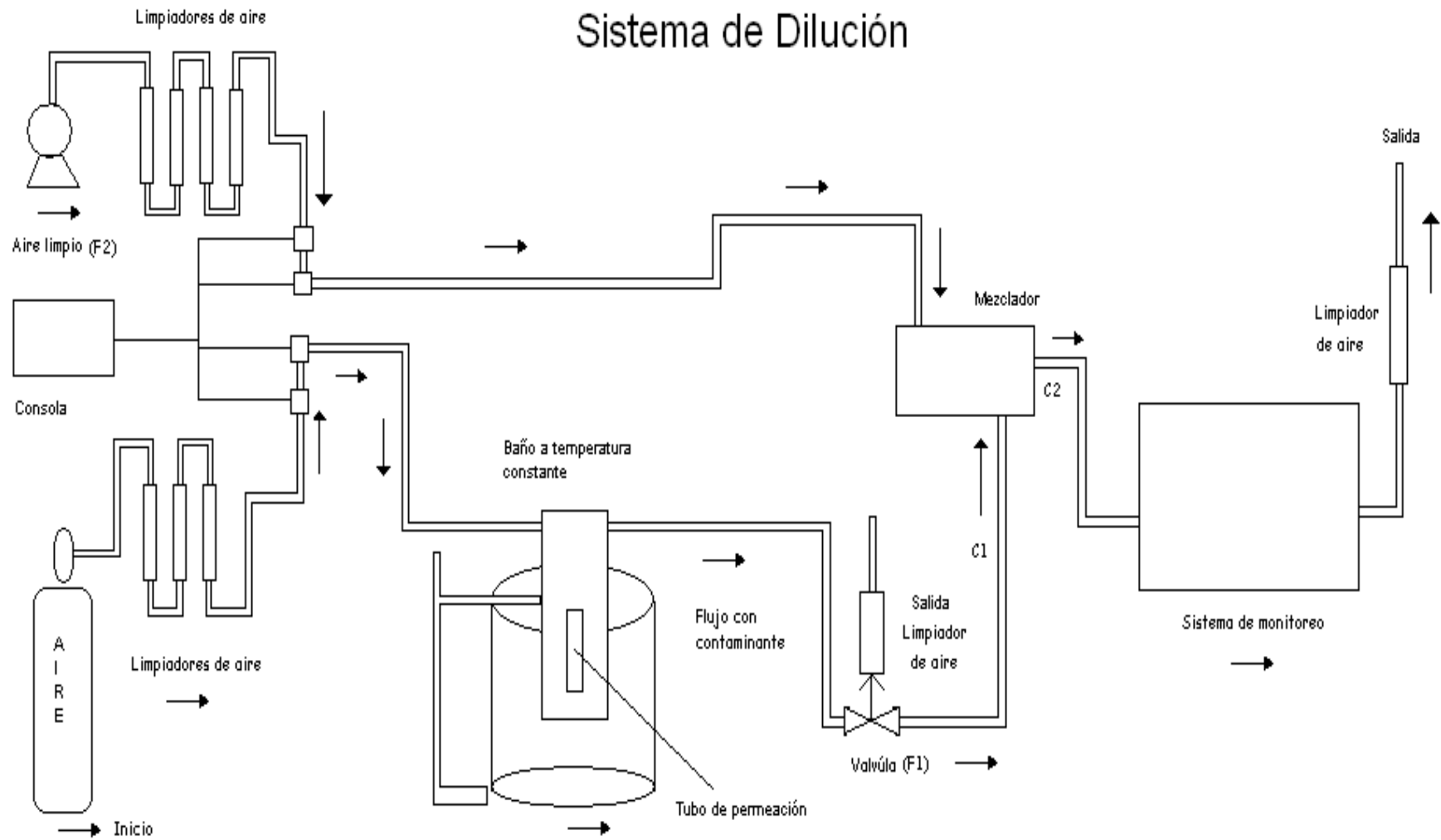


Figura 24. Sistema B. Cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas con dilución.

3.4.1.- Sistema alternativo para generar concentraciones en niveles de ppt a partir del sistema A

En la sección **3.2**, se mostró el procedimiento para obtener un flujo de aire con una concentración de amoniaco en orden de magnitud de **ppb**. Cuando se necesitan concentraciones en órdenes de magnitud de **ppt** es indispensable realizar una dilución del flujo, en esta sección se presenta el procedimiento para realizar dicha dilución.

Del flujo de aire que proviene del sistema de calentamiento con la concentración conocida de amoniaco, se toma la cantidad adecuada para realizar una dilución con aire limpio y generar una concentración menor a la inicial.

A partir del sistema A con una concentración inicial (C_1) y poder generar concentraciones en ordenes de magnitud de ppt (C_2) es necesario calcular que flujo de aire cero (F_2) que se va a adicionar a un flujo (F_1) de 100 mL/min proveniente de la corriente principal (5, 10 y 15 L/min según el caso), para ello se utiliza la ecuación (8). Las concentraciones (C_2) en ppt son seleccionadas a partir de las esperadas en ambientes rurales, que se encuentran por debajo de los 50 ppt hasta 200 ppt (Barbara J. Finlayson-Pitts, 2000).

Para los siguientes cálculos se utilizaron concentraciones arbitrarias de 46 a 200 ppt.

$$F_2 = \frac{C_1 F_1}{C_2} \quad \dots (8)$$

Donde:

C_1 es la concentración proveniente del tubo de permeación generada con flujos de 5, 10 y 15 L/min.

F_1 es el flujo procedente del tubo de permeación, 100 mL/min.

C_2 es la concentración deseada a obtener, 46, 75, 100, 125, 150, 175 y 200 ppt.

F_2 es el flujo necesario para ingresar al sistema **A** y obtener la concentración que se busca.

$$F_2 = \frac{(4568.83ppt)(0.1 \frac{L}{min})}{46 ppt}$$

$$F_2 = 9.93 \frac{L}{min}$$

Los siguientes cuadros describen los flujos de aire que deben tomarse para realizar las diluciones convenientes y generar las concentraciones requeridas en el sistema A, para las corrientes de 5, 10 y 15 L/min.

Cuadro 17. Flujo necesario de adición de aire cero (F_2) para obtener la dilución de la concentración conocida (C_1) a partir de un flujo de 100 mL/min (F_1) proveniente de la corriente principal de 5 L/min. C_2 es la concentración que se desea alcanzar.

Corriente principal de 5 L/min			
C_1	F_1	C_2	F_2
Concentración (ppt)	L/min	Concentración (ppt)	L/min
4568.82	0.1	46	9.93
4568.82	0.1	75	6.09
4568.82	0.1	100	4.57
4568.82	0.1	125	3.66
4568.82	0.1	150	3.05
4568.82	0.1	175	2.61
4568.82	0.1	200	2.28

Cuadro 18. Flujo necesario de adición de aire cero (F_2) para obtener la dilución de la concentración conocida (C_1) a partir de un flujo de 100 mL/min (F_1) proveniente de la corriente principal de 10 L/min. C_2 es la concentración que se desea alcanzar.

Corriente principal de 10 L/min			
C_1	F_1	C_2	F_2
Concentración (ppt)	L/min	Concentración (ppt)	L/min
2284.41	0.1	46	4.97
2284.41	0.1	75	3.05
2284.41	0.1	100	2.28
2284.41	0.1	125	1.83
2284.41	0.1	150	1.52
2284.41	0.1	175	1.31
2284.41	0.1	200	1.14

Cuadro 19. Flujo necesario de adición de aire cero (F_2) para obtener la dilución de la concentración conocida (C_1) a partir de un flujo de 100 mL/min (F_1) proveniente de la corriente principal de 15 L/min. C_2 es la concentración que se desea alcanzar.

Corriente principal de 15 L/min			
C_1	F_1	C_2	F_2
Concentración (ppt)	L/min	Concentración (ppt)	L/min
1522.94	0.1	46	3.31
1522.94	0.1	75	2.03
1522.94	0.1	100	1.52
1522.94	0.1	125	1.22
1522.94	0.1	150	1.02
1522.94	0.1	175	0.87
1522.94	0.1	200	0.76

Como se puede observar en la figura 24, el flujo de 100 mL/min (F_1), proveniente del sistema **A**, que contiene la concentración de contaminante (C_1) (amoníaco), de la corriente principal de 5, 10 o 15 L/min, se toma por medio de una válvula, el resto de la corriente se hace pasar por un lavador de gas que elimina el amoníaco para, posteriormente, el aire limpio del contaminante se emite a la atmósfera.

Dentro del sistema B, el flujo (F_2) necesario para realizar la dilución y generar las concentraciones deseadas (C_2) en orden de magnitud de ppt, es medido por los controladores másicos, una vez que ya ha sido limpiado, dicho flujo de aire es enviado al mezclador para obtener un flujo homogéneo que se dirigirá entonces al sistema de muestreo que se desee calibrar o a un sistema de detección continua según se el objetivo.

3.5.- Verificación de los parámetros relevantes dentro de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas.

A continuación se muestran los experimentos realizados para la comprobación del funcionamiento del sistema **A**, así como la verificación de los diferentes parámetros involucrados en el funcionamiento de dicho sistema.

Para comprobar el funcionamiento de la cámara de atmósfera controlada, se realizaron diferentes experimentos. En primer lugar se utilizó el tubo de permeación VICI comprado. Este tubo de permeación no fue certificado debido al costo, como resultado de esto los valores de permeación de masa de amoníaco tiene un amplio rango de variación.

Esto no permitió conocer la concentración exacta de masa emitida del amoníaco al flujo de aire; por lo tanto no se puede controlar un flujo con una masa desconocida.

Los cálculos mostrados en la sección **3.2**, son válidos para un tubo de permeación con velocidad de 12 ng/min, se muestran como antecedente del método de cálculo para cualquier tubo de permeación certificado con velocidad de permeación dada.

Para la comprobación del funcionamiento de la cámara de un flujo de aire con una concentración conocida de una especie química en forma gaseosa, se utilizó un sistema de difusión con determinación de la pérdida de masa.

Los tres factores importantes de controlar en un sistema de flujo de aire con concentración conocida (sistema A) son: la **masa** emitida del contaminante, la **temperatura** y el **flujo** de aire en el sistema.

Por lo tanto se realizaron las pruebas correspondientes para el control de la masa, con un tubo de difusión fabricado en el Centro de Ciencias de la Atmósfera. A continuación se muestran los datos correspondientes a dicha realización.

3.5.1.- Masa

3.5.1.1.- Preparación de tubos de difusión

El objetivo de este experimento, es el de comprobar que se puede generar una emisión de amoníaco en fase gaseosa, para sustituir el tubo de permeación VICI no certificado, a partir de un dispositivo de difusión construido en el laboratorio de Físicoquímica Atmosférica. En este experimento es importante determinar que si se pierde masa por difusión.

Cuadro 20. Descripción del equipo para generar tubos difusión.

- Viales, con septa
- Tiras indicadoras de pH
- Vaso de precipitado de 250 mL
- Tubo capilar de 0.53 mm de diámetro
- Agujas con diferentes diámetros internos

3.5.1.2.- Procedimiento

1. Pesado de los viales vacíos, tapados y con su septa.
2. Se toma 1 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH) con una micropipeta, se introduce en los viales que se tapan y pesan.
3. Perforar la septa con una aguja por la cual se introduce el capilar, se debe tener cuidado de que el capilar no toque el líquido, se debe de poner por arriba del menisco (Figura 25).
4. Se colocan los viales dentro de un vaso de precipitado, junto a los viales se sitúa una tira indicadora de pH.
5. Se tapan los vasos de precipitado con papel Parafilm®, para que las emisiones del hidróxido de amonio permanezcan dentro de los vasos (Figura 26).

6. Se considera que empieza a tener emisiones, cuando las tiras indicadoras cambian de color a un pH básico.
7. Se lleva un registro de la pérdida de la masa con respecto al tiempo, dicho registro se realiza cada 24 horas.

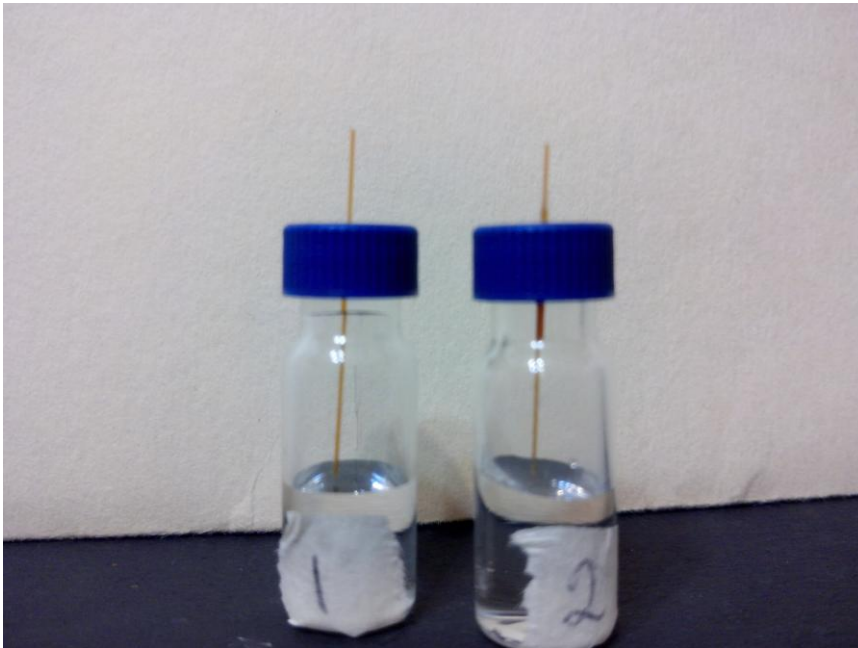


Figura 25. Viales con capilares



Figura 26. Viales dentro de vasos de precipitado con tira indicadora de pH

3.5.1.3.- Resultados

Cuadro 21. Masa del tubo vial, sin capilar.

Sin capilar	Frasco 1	3.2596 g
Sin capilar	Frasco 2	3.2054 g

Cuadro 22. Variación de la masa con respecto al tiempo, en la semana del 17 de Abril al 19 de Abril del 2012, tubos viales con capilar, el tiempo entre pesado es de 24 horas.

	17-Abr-12	18-Abr-12	19-Abr-12
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
Frasco 1	4.2263	4.1943	4.1936
Frasco 2	4.1686	4.1473	4.1444

Cuadro 23. Variación de la masa con respecto al tiempo, en la semana del 23 de Abril al 27 de Abril del 2012, tubos viales con capilar, el tiempo entre pesado es de 24 horas.

	23-Abr-12	24-Abr-12	25-Abr-12	26-Abr-12	27-Abr-12
	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
Frasco 1	4.1901	4.1870	4.1858	4.1846	4.1723
Frasco 2	4.1305	4.1122	4.1074	4.1005	4.0973

A continuación se muestran unas gráficas donde se puede observar mejor el comportamiento de la variación de la masa con respecto al tiempo, en el caso de los dos frascos viales con los tubos capilares.

Gráfico 1. Comparación de la variación de la masa con respecto al tiempo del frasco 1.

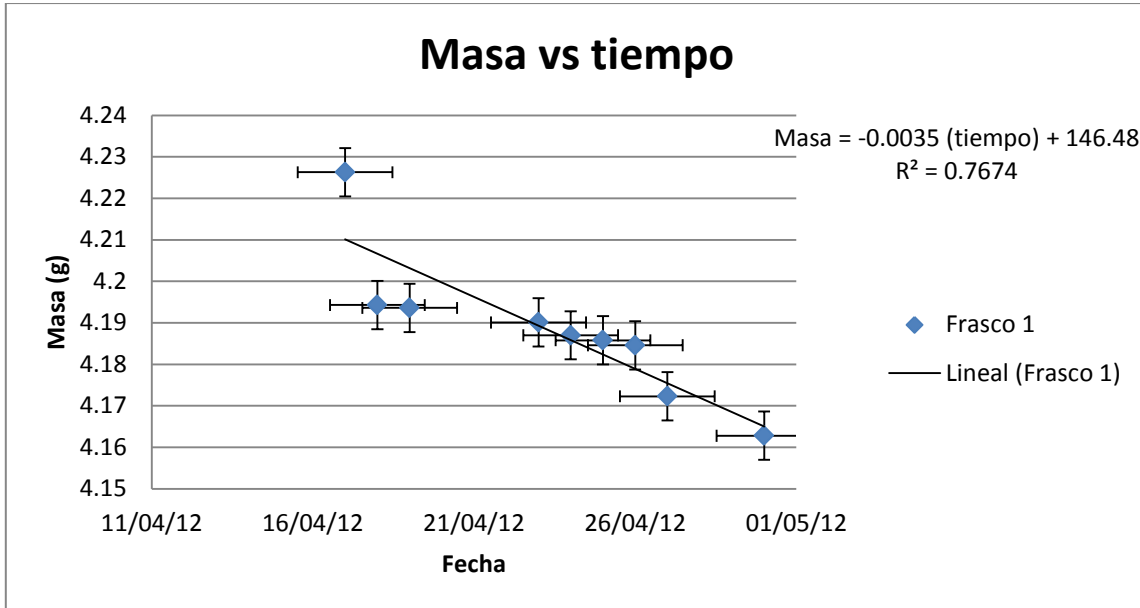
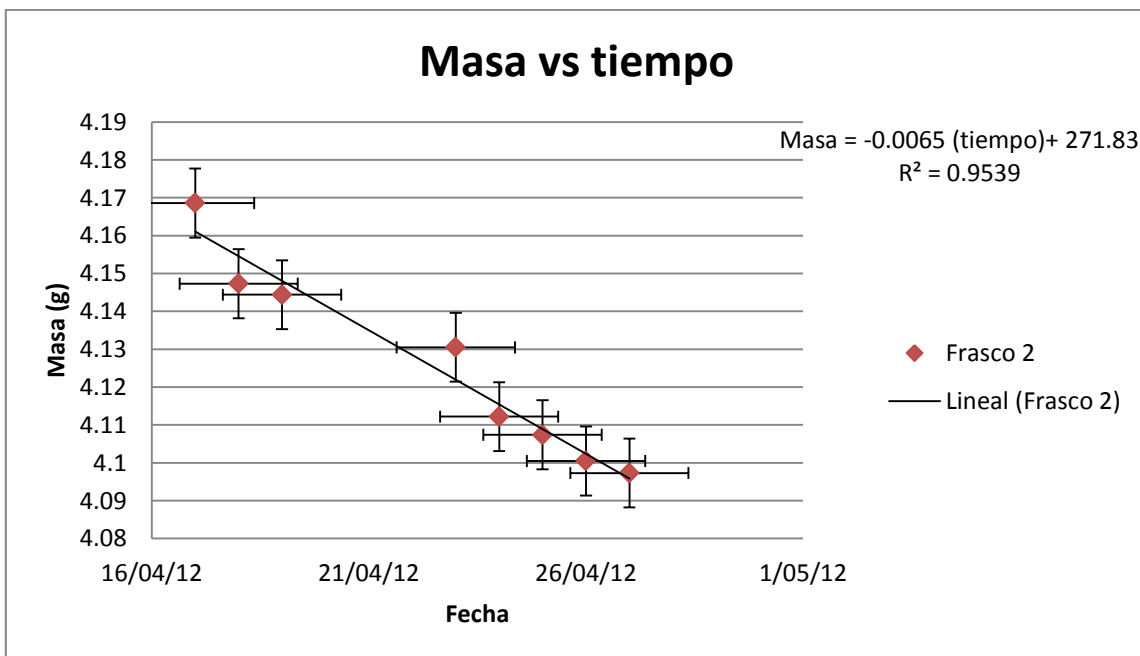


Gráfico 2. Comparación de la variación de la masa con respecto al tiempo del frasco 2.



Como se puede observar en las gráficas sí hay una pérdida de masa con respecto al tiempo y se puede determinar el cambio de la masa, por lo cual no es necesario tener un coeficiente de correlación superior a 0.9, para ello se utiliza una balanza analítica, marca Sartorius Analytic Balance® (modelo A200S).

Para poder calibrar dicha balanza, se utilizaron un juego de masas clase ASTM-6 (sto-A-weigh®), con número de modelo 80850115, de material latón/aluminio-grabada, de la marca OHAUS. (Ver fig. 27). Con las cuales se realizó una serie de 5 repeticiones para la misma masa, con masa de 1 g a 10 g (Ver fig. 28), y con combinaciones entre ellas, dicho análisis de datos se encuentra en el apéndice 1.

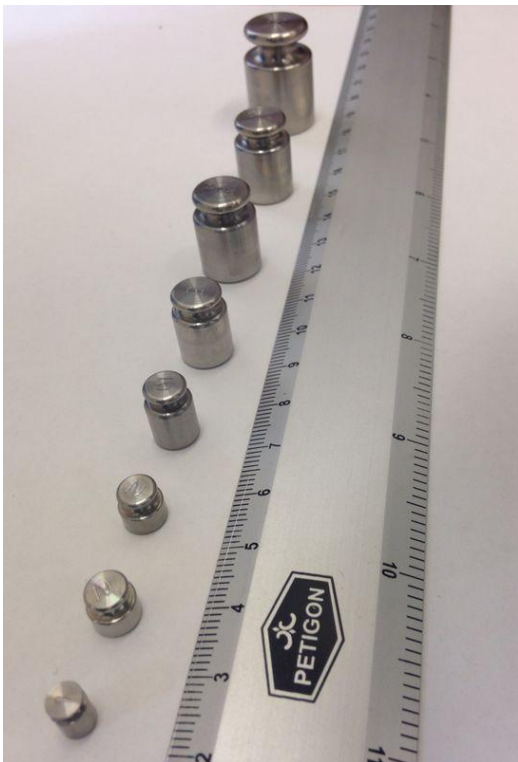


Figura 27. Juego de masas clase ASTM-6



Figura 28. Determinación de masas de 1 g a 10 g.

3.5.2.- Temperatura

Otro factor importante en el sistema **A** es la temperatura, como se describió anteriormente se tiene un sistema de calentamiento constante, ver párrafo **3.3**, figura 19. Dicho sistema se verificó con un termómetro de mercurio, con el cual se hicieron mediciones de temperatura dentro del sistema, durante tres horas continuas durante una semana.

Se observó que la temperatura dentro del sistema siempre es constante y tiene la temperatura deseada, en este caso de 30°C.

3.5.3.- Flujo

Para comprobar que el flujo si es regulado por los controladores de flujo, se conectó un flujometro a la corriente de salida de los controladores. Se verificó con flujos diferentes de 100 y 200 mL/min, con lo cual se comprobó que el flujo está siendo controlado de manera eficaz.

Una vez que se comprobó que sí hay una pérdida de masa dentro del tubo de difusión, que la temperatura del sistema es constante y que el flujo es controlado, se montaron los experimentos para la verificación del funcionamiento de la cámara de generación de concentraciones controladas.

3.6.- Experimentos para la comprobación del funcionamiento de cámara de generación de concentraciones controladas (sistema A)

Para la comprobación se montaron experimentos en el sistema **A**, el sistema de flujo de aire con concentraciones conocidas, con el tubo de difusión dentro del tubo de "U" (ver fig. 29), con flujos de 500, 750 mL/min durante una hora, a una temperatura en el sistema de 30°C.

Se determinó la masa del tubo de difusión de amoniaco antes de cada corrida y al término de ella, para tener el registro de la pérdida de masa, y posteriormente poder calcular la masa teórica que fue emitida por el tubo de difusión.

Se utilizaron los burbujeadores como método de muestreo para capturar el amoniaco emitido por el tubo de difusión, al término del muestreo se analizaron las muestras por colorimetría (ver fig. 30).

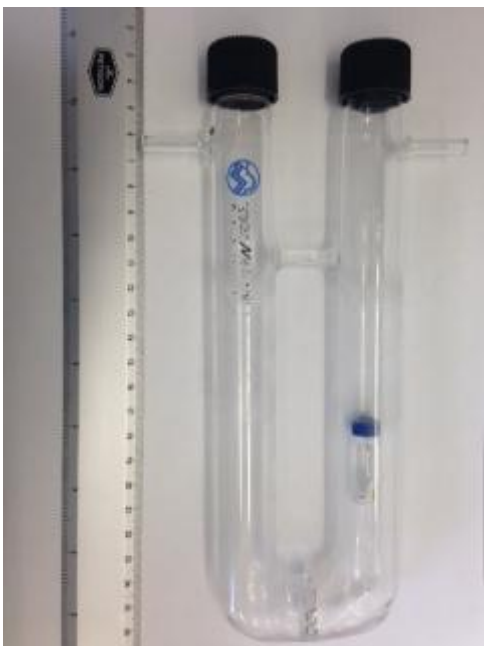


Figura 29. Tubo de "U", con tubo de difusión en su interior.

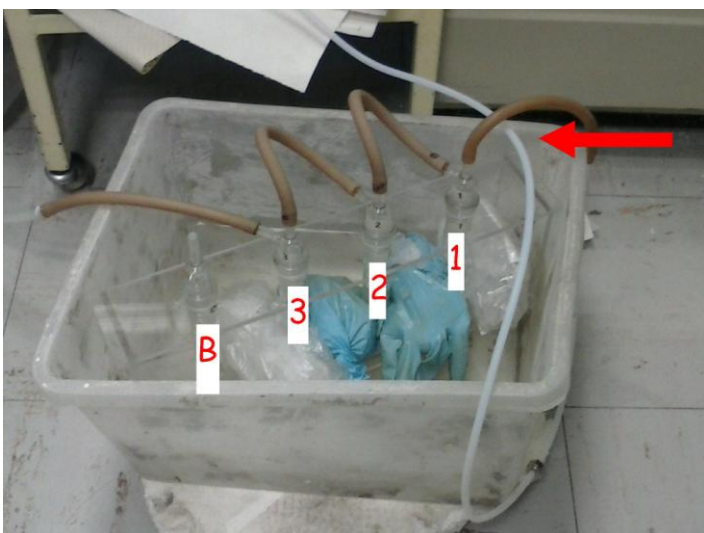


Figura 30. Sistema de burbujeadores, la corriente entra en el burbujeador 1, pasando al 2 y 3 conectados en serie. El burbujeador B es el blanco.

En la figura 31 se muestra la corrida de un experimento para la comprobación del funcionamiento de la cámara.

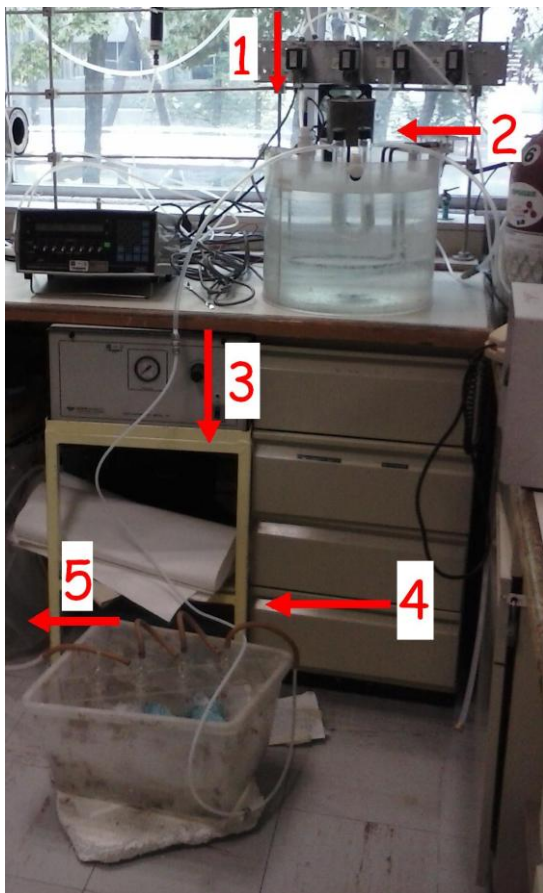


Figura 31. Corrida de experimento. 1.- Entrada de aire limpio, 2.- Entrada a tubo de difusión, 3.- Corriente con contaminante, 4.- Entrada a burbujeadores, 5.- Salida de aire libre de contaminante.

Terminada la corrida se analizan las muestras que se obtienen por el método analítico de indofenol.

3.6.1.- Método de muestreo

La cuantificación de la concentración de amoníaco generada con el sistema **A** se realizó por medio del método de Indofenol (James P. Lodge, 1998).

El amoníaco proveniente del tubo de difusión es capturado al burbujear el aire, que sale de la cámara de flujo de aire con concentraciones conocidas, a través de una solución de ácido sulfúrico con el fin de formar sulfato de amonio.

El sulfato de amonio formado en la muestra es analizado colorimétricamente mediante la reacción con fenol e hipoclorito de sodio para producir indofenol, solución azul. La reacción es acelerada al agregar nitroprusiato de sodio como catalizador.

3.6.2.- Método analítico

Se utilizó un espectrofotómetro marca GBC modelo 101 con una longitud de onda de 620 nm.

3.6.2.1.- Material

- Botella de polietileno. Nalgene 1L.
- Burbujeadores. Cristalab 24/40. 25 mL.

- Matraces volumétricos clase A. 10 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL, 1 L.

3.6.2.1.1.- Reactivos

- Ácido sulfúrico. H_2SO_4 [18M] 99.2% grado reactivo, J.T. Baker.
- Cloroformo CHCl_3 99.99% grado reactivo, J.T. Baker
- Cloruro de amonio NH_4Cl >99.5% grado reactivo, Meyer.
- Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ >99.99% ultra puro grado MB, USB.
- Fosfato trisódico $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 98.4% grado reactivo, J.T. Baker.
- Hidróxido de sodio. NaOH >97% grado reactivo, Labessa.
- Hipoclorito de sodio. NaClO 5% grado reactivo, Hycel.
- Metanol CH_3OH 99.9% grado reactive, J.T. Baker.
- Nitroprusiato de sodio >99% grado reactivo, Labessa.

3.6.2.2.- Preparación de soluciones

- a) Solución absorbadora H_2SO_4 0.1 N
Diluir 3 mL de H_2SO_4 (18M) en 1 L de H_2O . Esta solución dura hasta dos meses en refrigeración.
- b) Solución nitroprusiato de sodio
Disolver 2 g de nitroprusiato de sodio en 100 mL de H_2O . Esta solución dura hasta dos meses en refrigeración.
- c) Hidróxido de sodio (6.75 M)
Disolver 270 g de NaOH en 1 L de H_2O desionizada. Evaporar 400 mL (para volatilizar NH_3). Enfriar y aforar a 1 L, guardar en botella de polietileno.
- d) Solución hipoclorito de sodio
Diluir 74 mL de NaClO al 5% en H_2O desionizada y aforar a 100 mL para conseguir una solución [0.1 N] (3.7%). Esta solución dura hasta dos meses en refrigeración.
- e) Solución fenol (45% v/v)
Derretir 50 g de fenol en baño maría a 60°C en un matraz de 100 mL, llenar con metanol hasta la marca. Esta solución dura hasta dos meses en refrigeración.
- f) Solución amortiguadora
Disolver 12.5 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y 18.5 mL de NaOH [6.75 M] en 250 mL de H_2O desionizada.

g) Solución hipoclorito de sodio (Solución de trabajo)

Mezclar 7.5 mL de NaClO [0.1 N] y 7.5 mL NaOH [6.75 M]. Diluir hasta 25 mL con H₂O desionizada. Dicha solución se prepara cuando vaya a ser utilizada.

h) Solución fenol (Solución de trabajo)

Mezclar 10 mL de solución Fenol (45%v/v) y 0.5 mL de la solución de nitroprusiato de Sodio (2%). Diluir hasta 50 mL con H₂O desionizada. Se prepara cada cuatro horas.

3.6.2.3.- Procedimiento

Se colocaron 10 mL de la solución absorbadora en cada burbujeador, el soporte con los cuatro burbujeadores se colocó dentro de una cuba con hielo para evitar la evaporación por arrastre de vapor. El blanco permaneció intacto durante todo el tiempo de muestreo.

3.6.2.4.- Análisis

Una vez terminado el tiempo de muestreo, se preparó la muestra para ser analizada de la siguiente manera:

1. Se adicionan 2 mL de la solución buffer, 5 mL de la solución Fenol (Solución de trabajo), se agita y llena hasta 22 mL.

2. Se agregan 2.5 mL de la solución de hipoclorito de sodio (Solución de trabajo) y se mezcla rápidamente. Se diluye con agua desionizada hasta 25 mL, se mezcla y tapa de la luz durante 30 minutos para revelar el color.
3. Una vez transcurrido el tiempo se midió la absorbancia de cada muestra con una longitud de onda de 630 nm.
4. El blanco se trata igual que las otras tres muestras.

Para poder conocer las concentraciones obtenidas en las muestras se necesita tener una curva de calibración en el espectrofotómetro Cintra 101.

3.6.2.5.- Curva de calibración

Para conocer la concentración de amoníaco capturado se necesita una curva de calibración con alto coeficiente de correlación, por lo que se realizaron cinco soluciones estándar, con concentraciones conocidas de amoníaco, se trataron como muestras y se leyó la absorbancia de cada una. Para la preparación de las soluciones estándar se utilizaron las siguientes soluciones:

a) Solución amoníaco (Solución de reserva) ASS

Disolver 3.18g de NH_4Cl en 1 L de H_2O desionizada. Agregar 1 gota de CHCl_3 como conservador. *La solución es estable hasta 2 meses.

b) Solución amoniaco (Solución de trabajo) SA

Diluir 1 mL de ASS en 10 mL de la solución absorbadora (H_2SO_4 0.1 N). *Preparar cada vez que se necesite.

c) Soluciones estándar.

Se prepararon cinco soluciones estándar tomando el volumen de la solución de amoniaco (SA) indicado en la siguiente tabla para cada solución y aforando a 10 mL con agua desionizada.

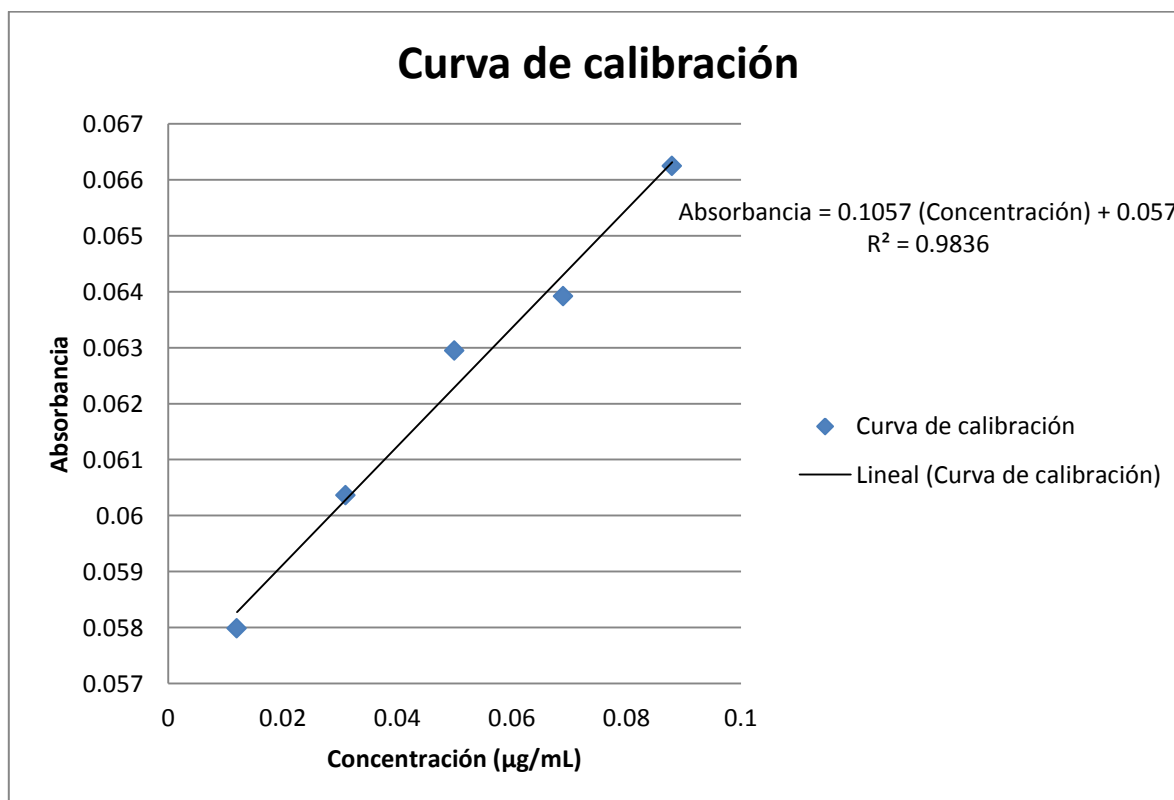
Cuadro 24. Relación de volumen de solución SA y concentración para curva de calibración.

Estándar (STD)	Volumen Solución madre (mL)	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)
D ₁	1	0.012
D ₂	2.5	0.031
D ₃	4	0.050
D ₄	5.5	0.069
D ₅	7	0.088

Cuadro 25. Resultados de absorbancia para curva de calibración.

Estándar (STD)	Concentración (µg/mL)	Absorbancia
D1	0.012	0.057987
D2	0.031	0.060367
D3	0.050	0.062950
D4	0.069	0.063921
D5	0.088	0.066248

Gráfica 3. Curva de calibración para burbujeadores.



Se utiliza la siguiente ecuación para determinar las concentraciones de NH_4^+ en la soluciones de los burbujeadores:

$$\text{Absorbancia} = 0.1057 (\text{concentración}) + 0.057 \quad \dots (9)$$

Dónde:

Absorbancia: Obtenida del espectrofotómetro

Concentración: En $\mu\text{g/mL}$

Se despeja la concentración que se desea saber

$$\text{Concentración} = \frac{\text{Absorbancia} - 0.057}{0.1057} \quad \dots (10)$$

3.7.- Resultados

Se realizaron varios experimentos de generación de una concentración conocida de amoníaco a partir del tubo de difusión construido en el laboratorio. La masa del tubo de difusión se determina al inicio de la corrida y al final de la misma, los flujos utilizados fueron de 500 y 750 mL/min. La concentración que se generó se obtiene al calcular la diferencia de masa entre el inicio y el final del experimento y el flujo utilizado.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las concentraciones determinadas en los burbujeadores después de realizar los experimentos en el sistema **A**.

La muestra resultante de la aplicación del método de indofenol se lee en el espectrofotómetro que da una absorbancia, tanto de las muestras como del blanco, a cada absorbancia de los burbujeadores se le resta la absorbancia del blanco.

$$Absorbancia_{real} = Absorbancia_{burbujeador} - Absorbancia_{blanco} \dots (11)$$

$$Absorbancia_{real} = 0.2439 - 0.0489$$

$$Absorbancia_{real} = 0.1950$$

Se determina la concentración dentro de los burbujeadores sustituyendo la absorbancia real en la ecuación 10.

$$\text{Concentración} = \frac{0.1950 - 0.057}{0.1057}$$

$$\text{Concentración} = 1.306 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

De esta concentración se determina la masa experimental de NH_4Cl ya que de esta forma es capturado en los burbujeadores, en un volumen de 25 mL

$$\text{Masa experimental}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = (\text{concentración})(\text{volumen}) \quad \dots (12)$$

$$\text{Masa experimental}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \left(1.306 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}\right)(25 \text{ mL})$$

$$\text{Masa experimental}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 32.64 \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}}$$

En los siguientes cuadros se muestran los resultados para cada una de las corridas a diferentes flujos de 500 y 700 mL/min respectivamente.

Cuadro 26. Concentraciones y masas experimentales obtenidas de la corrida de 500 mL/min durante una hora.

Flujo de 500 mL/min durante 1 h				
Burbujeador	Absorbancia	Absorbancia de burbujeador menos absorbancia del blanco	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Masa experimental (μg)
1	0.2439	0.1950	1.306	32.64
2	0.0564	0.0075	ND	
3	0.0550	0.0061	ND	
Blanco	0.0489			

Cuadro 27. Concentraciones y masas experimentales obtenidas de la corrida de 750 mL/min durante una hora, periodo 1.

Flujo de 750 mL/min durante 1 h				
Burbujeador	Absorbancia	Absorbancia de burbujeador menos absorbancia del blanco	Concentración (µg/mL)	Masa experimental (µg)
1	0.1983	0.1435	0.8184	20.46
2	0.0588	0.0040	ND	
3	0.0563	0.0015	ND	
Blanco	0.0548			

Cuadro 28. Concentraciones y masas experimentales obtenidas de la corrida de 750 mL/min durante una hora, periodo 2.

Flujo de 750 mL/min durante 1 h				
Burbujeador	Absorbancia	Absorbancia de burbujeador menos absorbancia del blanco	Concentración (µg/mL)	Masa experimental (µg)
1	0.2357	0.1809	1.172	29.30
2	0.0558	0.0010	ND	
3	0.0517	ND	ND	
Blanco	0.0548			

Cuadro 29. Concentraciones y masas experimentales obtenidas de la corrida de 750 mL/min durante una hora, periodo 3.

Flujo de 750 mL/min durante 1 h				
Burbujeador	Absorbancia	Absorbancia de burbujeador menos absorbancia del blanco	Concentración ($\mu\text{g/mL}$)	Masa experimental (μg)
1	0.2373	0.1825	1.187	29.68
2	0.0539	ND	ND	
3	0.0546	ND	ND	
Blanco	0.0548			

Para poder obtener la velocidad de permeación del tubo de difusión se tomó la masa al inicio de las corridas y al término de ellas, con la siguiente ecuación se puede calcular la velocidad de permeación.

$$\text{Velocidad de permeación} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{tiempo}} \quad \dots (13)$$

Donde el tiempo, en este caso, será cuando se obtuvo la masa por última vez en tubo de difusión, ya que para no desestabilizar el sistema se tomaba la masa al inicio de las corridas y al final de ellas, y cada corrida es de una hora, y al término de ella se cambiaba la solución absorbadora de los burbujeadores, sin desconectar el sistema.

$$\text{Velocidad de permeación} = \frac{420190 \mu g - 420060 \mu g}{329 \text{ min}}$$

$$\text{Velocidad de permeación} = 0.39514 \frac{\mu g}{\text{min}}$$

Cuadro 30. Velocidad de permeación para un flujo de 500 mL/min.

Flujo (mL/min)	Tiempo (min)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa inicial (μg)	Masa final (μg)	Velocidad de Permeación ($\mu\text{g}/\text{min}$)
500	329	4.2019	4.2006	420190	420060	0.3951 ± 0.0775

El cálculo para la propagación de error (± 0.0775), se encuentra en el apéndice 2.

Para la corrida de 750 mL/min el tiempo total de la corrida es de 197 min, dentro de la cual se tuvieron tres periodos de muestreo, los cuales tienen la misma velocidad de permeación, ya que el tubo de difusión no se sacaba del tubo de "U" al término de cada periodo, porque esto ocasiona que el sistema se desequilibre.

Cuadro 31. Velocidad de permeación para un flujo de 750 mL/min.

Corrida 1	Flujo (mL/min)	Tiempo (min)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa inicial (μg)	Masa final (μg)	Velocidad de permeación ($\mu\text{g}/\text{min}$)
Periodo A	750	197	4.0909	4.0901	409090	409010	0.4061 ± 0.1251
Periodo B	750	197	4.0909	4.0901	409090	409010	0.4061 ± 0.1251
Periodo C	750	197	4.0909	4.0901	409090	409010	0.4061 ± 0.1251

Para calcular la masa teórica de NH_4OH generada por el tubo de difusión, es importante mencionar que el amoníaco se generó a partir de hidróxido de amonio. Es decir que la pérdida de masa del tubo de difusión corresponde a NH_4OH y sólo una fracción a ion amonio, por lo tanto es necesario realizar este siguiente cálculo:

$$\text{Masa acumulada de } \text{NH}_4\text{OH} = (Vp)(t_c) \quad \dots (14)$$

Dónde:

Vp : Es la velocidad de permeación

t_c : Es el tiempo de corrida

$$\text{Masa acumulada de } \text{NH}_4\text{OH} = \left(0.39514 \frac{\mu\text{g}}{\text{min}}\right)(60 \text{ min})$$

$$\text{Masa acumulada de } \text{NH}_4\text{OH} = 23.708 \mu\text{g}$$

Para conocer la masa teórica de NH_4 , se necesita saber la fracción que ocupa dentro de la molécula de NH_4OH .

$$\text{Fracción de } \text{NH}_4 = \frac{PM_{\text{NH}_4}}{PM_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad \dots (15)$$

$$\text{Fracción de } NH_4 = \frac{18 \frac{g}{mol}}{35 \frac{g}{mol}}$$

$$\text{Fracción de } NH_4 = 0.5142$$

Dicha fracción se multiplica por la masa teórica emitida de NH_4OH , para conocer la masa teórica de NH_4 .

$$\text{Masa teórica de } NH_4 = (\text{Masa acumulada de } NH_4OH)(\text{Fracción de } NH_4) \dots (16)$$

$$\text{Masa teórica de } NH_4 = (23.708 \mu g)(0.5142)$$

$$\text{Masa teórica de } NH_4 = 12.19 \mu g$$

Para comparar la masa teórica emitida de NH_4 , con la masa capturada experimentalmente en los burbujeadores, se saca la fracción de NH_4 , ya que en los burbujeadores se captura como NH_4Cl , modificando la ecuación 13 queda:

$$\text{Fracción de } NH_4 = \frac{PM_{NH_4}}{PM_{NH_4Cl}} \dots (17)$$

$$\text{Fracción de } NH_4 = \frac{18 \frac{g}{mol}}{53 \frac{g}{mol}}$$

$$\text{Fracción de } NH_4 = 0.3396$$

La curva de calibración del ion amonio en el método de colorimetría está realizada a partir de NH_4Cl , por lo tanto se debe determinar la fracción de amonio dentro de dicha molécula. Dicha fracción se multiplica por la masa obtenida experimentalmente de NH_4Cl , para conocer la masa experimental de NH_4 .

Masa experimental de NH_4

$$= (\text{Masa acumulada de } NH_4Cl)(\text{Fracción de } NH_4) \dots (16)$$

$$\text{Masa experimental de } NH_4 = (32.64 \mu g)(0.3396)$$

$$\text{Masa experimental de } NH_4 = 11.08 \mu g$$

Cuadro 32. Comparación masa teórica emitida y masa experimental capturada por los burbujeadores, para un flujo de 500 mL/min.

Flujo (mL/min)	Tiempo de muestreo (min)	Masa Acumulada NH ₄ OH (μg)	Masa teórica emitida de NH ₄ (μg)	Masa experimental NH ₄ Cl (μg)	Masa experimental capturada de NH ₄ en burbujeadores (μg)
500	60	23.71	12.19	32.64	11.08 ± 0.079

Cuadro 33. Comparación masa teórica emitida y masa experimental capturada por los burbujeadores, para un flujo de 750 mL/min.

Periodo	Flujo (mL/min)	Tiempo de muestreo (min)	Masa Acumulada NH ₄ OH (μg)	Masa teórica emitida de NH ₄ (μg)	Masa experimental NH ₄ Cl (μg)	Masa experimental capturada de NH ₄ en burbujeadores (μg)
A	750	60	24.37	12.53	20.46	6.948 ± 0.127
B	750	60	24.37	12.53	29.31	9.952 ± 0.127
C	750	60	24.37	12.53	29.68	10.08 ± 0.127

Se puede observar que la masa capturada experimentalmente está en el mismo orden de magnitud (μg) dentro de un intervalo de 5 a 15 μg , de la masa teórica emitida por el tubo de difusión, por lo que se verifica el funcionamiento de la cámara generación de concentraciones controladas.

El objetivo de este trabajo se cumplió, ya que fue la construcción de una cámara de generación de concentraciones controladas donde dichas concentraciones del contaminante de interés puedan estar presentes en el flujo de aire.

La validación de esta cámara se realizará en un trabajo futuro por otro alumno.

Capítulo 4

Conclusiones

4.- Conclusiones

Es importante verificar la temperatura dentro del equipo para que la velocidad de permeación sea constante generándose una concentración uniforme y permita un buen funcionamiento del sistema. Esta variable se controló con el sistema de regulación de temperatura a 30°C calibrado.

La concentración de un contaminante en el flujo de aire del sistema depende de la masa que permea el dispositivo generador; por lo tanto es necesario que ésta sea constante durante toda la experimentación. En este trabajo se reguló con la medición de la masa inicial y final del tubo de difusión antes y después de los experimentos realizados.

Una vez que la permeación de la masa es constante, la concentración se ve modificada por el flujo de aire que se introduce al equipo, debido a esto es indispensable tener una excelente regulación del flujo de aire que ingresa al sistema. En este experimento se logró con el manejo de los controladores de flujo másico.

Una vez controladas y reguladas las tres variables, temperatura, masa y flujo se concluye que la cámara de generación de concentración conocida de un contaminante funciona no sólo para amoniaco, sino para cualquier contaminante que pueda almacenarse en un tubo de difusión.

El objetivo de este trabajo se logró al finalizar la construcción del sistema de generación de un flujo de aire con una concentración conocida de un contaminante en el mismo orden de magnitud que los cálculos desarrollados para concentración teórica (comparación masa experimental y masa teórica acumuladas), con un error máximo del 12%.

La validación del sistema sólo es posible realizarla con un tubo de permeación certificado para generar concentraciones con un intervalo mínimo de variación.

5. - Bibliografía

1. Ammonia, M. H. (Marzo de 2003). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)*. Recuperado el Mayo de 2013, de <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg126.pdf>
2. ATSDR, A. f. (Marzo de 2003). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. Recuperado el Junio de 2013, de Agency for Toxic Substances and Disease Registry: <http://www.atsdr.cdc.gov/MHMI/mmg126.pdf>
3. Barbara J. Finlayson-Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press.
4. David G. Nash, D. L. (2010). Use of passive diffusion tubes to monitor air pollutants. *National Institutes Health Public Access*.
5. Gorski, D. K. (1991). Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air by Use of a Passive Sampling Technique and Triethanolamine as Absorbent. *Environmental Science and Technology*.
6. J.C Miller, J. N. (1993). *Estadística para química analítica*. Estados Unidos: Addison-wesley iberoamericana.
7. James P. Lodge, J. (1998). *Methods of air sampling and analysis*. United States of America: Lewis Publishers.
8. Jay W. Grate, R. G. (2012). Vapor-generation methods for explosives-detection research. *Trends in Analytical Chemistry*.
9. La guía, Q. (7 de Junio de 2010). *La guía*. Recuperado el 2013, de <http://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/ciclo-del-nitrogeno>
10. M.J. Roadman, J. S. (2003). Validation of Ogawa passive samplers for the determination of gaseous ammonia concentrations in agricultural settings. *Atmospheric Environment* .

11. Metronics, D. P. (2013). *Valco Instruments Co. Inc. VICI AG International*. Recuperado el Junio de 2013, de Valco Instruments Co. Inc. VICI AG International: http://www.vici.com/calib/perm_dyna.php
12. Miliarium. (2008). *Ingeniería Civil y Medio Ambiente*. Recuperado el Marzo de 2013, de Ingeniería Civil y Medio Ambiente: <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Nitratos/Fuentes.asp>
13. NADP, N. A. (2007). *Passive Ammonia Monitoring Network*. Recuperado el 11 de Junio de 2013, de <http://nadp.isws.illinois.edu/nh3net/>
14. Nickolette Roney, F. L. (2004). Toxicological Profile for Ammonia. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*.
15. Nina Gartman, L. G. (2010). Chamber Validation of Passive Ammonia Samplers. *National Atmospheric Deposition Program*.
16. NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999. (1999). *SECRETARIA DEL TRABAJO Y PREVISION SOCIAL*. México, D.F.
17. OMS, O. M. (1986). *Environmental Health Criteria 54, Ammonia*. Recuperado el 18 de Febrero de 2013, de <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc54.htm>
18. OSHA, O. S. (1992). Occupational Safety and Health Guideline for Ammonia.
19. Parker®. (2011). Catálogo 4100-9/ES. Madrid.
20. Ridwaana Allen, L. M. (2011). Ambient ammonia in terrestrial ecosystems: A comparative study in the Tennessee Valley, USA. *Science of the Total Environment*, 2768-2771.
21. Wenyu, H. (1989). Preparation of calibration standard of organic vapours using the diffusion tube method. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 1(2), 37-39.

Apéndice 1

Determinación de la dispersión en la medición de la masa de los tubos de difusión por la balanza analítica, Sartorius Analytic Balance (modelo A200S).

Apéndice 1.- Análisis de datos para la balanza analítica, marca Sartorius Analytic Balance® (modelo A200S). Se utilizó un juego de masas clase ASTM-6 (sto-A-weigh®), con las cuales se realizó una serie 5 repeticiones para la determinación de la masa en la balanza con la misma masa calibrada (pesa). Las masas utilizadas son de 1, 2, 4..... a 10 g y las combinaciones entre ellas para determinar las varianzas y desviaciones estándar, donde dos prima, es una masa de dos con diferente pesa (2'). No se utilizaron masas calibradas más pequeñas que 1 gramo porque no se cuenta con ellas.

De este análisis se obtuvo las varianzas y desviación estándar como medidas de dispersión de las mediciones. A continuación se muestran las masas obtenidas para cada una de las diferentes masas calibradas (pesas).

Cuadro 1. Masas obtenidas para la masa de un gramo, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 1 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
0.9998	0.9999	1.0000	1.0000	1.0000
Mediana	1.0000			
Promedio	0.9999			
Varianza (σ^2)	6.4E-09			
Desviación estándar (σ)	8E-05			

Cuadro 2. Masas obtenidas para la masa de dos gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 2 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
2.0009	2.0009	2.0009	2.0009	2.0009
Mediana	2.0009			
Promedio	2.0009			
Varianza (σ^2)	0			
Desviación estándar (σ)	0			

Cuadro 3. Masas obtenidas para la masa de dos prima (2') gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 2' g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
2.0004	2.0004	2.0004	2.0004	2.0005
Mediana	2.0004			
Promedio	2.0004			
Varianza (σ^2)	1.6E-09			
Desviación estándar (σ)	4E-05			

Cuadro 4. Masas obtenidas para la masa de tres gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 3 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
3.0005	3.0005	3.0004	3.0004	3.0004
Mediana	3.0004			
Promedio	3.0004			
Varianza (σ^2)	2.4E-09			
Desviación estándar (σ)	4.90E-05			

Cuadro 5. Masas obtenidas para la masa de tres prima (3') gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 3' g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
3.0009	3.0009	3.0009	3.0009	3.0010
Mediana	3.0009			
Promedio	3.0009			
Varianza (σ^2)	1.6E-09			
Desviación estándar (σ)	4.00E-05			

Cuadro 6. Masas obtenidas para la masa de cuatro prima (4') gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 4' g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
4.0014	4.0013	4.0014	4.0013	4.0014
Mediana	4.0014			
Promedio	4.0014			
Varianza (σ^2)	2.4E-09			
Desviación estándar (σ)	4.90E-05			

Cuadro 7. Masas obtenidas para la masa de cinco gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 5 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
5.0006	5.0006	5.0006	5.0007	5.0006
Mediana	5.0006			
Promedio	5.0006			
Varianza (σ^2)	1.6E-09			
Desviación estándar (σ)	4.00E-05			

Cuadro 8. Masas obtenidas para la masa de seis gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 6 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
6.0006	6.0006	6.0008	6.0008	6.0006
Mediana	6.0006			
Promedio	6.0007			
Varianza (σ^2)	9.6E-09			
Desviación estándar (σ)	9.80E-05			

Cuadro 9. Masas obtenidas para la masa de siete gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 7 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
7.0015	7.0016	7.0016	7.0015	7.0016
Mediana	7.0016			
Promedio	7.0016			
Varianza (σ^2)	2.4E-09			
Desviación estándar (σ)	4.90E-05			

Cuadro 10. Masas obtenidas para la masa de siete prima (7') gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 7' g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
7.0010	7.0009	7.0011	7.0011	7.0011
Mediana	7.0011			
Promedio	7.0010			
Varianza (σ^2)	6.4E-09			
Desviación estándar (σ)	8.00E-05			

Cuadro 11. Masas obtenidas para la masa de ocho gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 8 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
8.0011	8.0010	8.0011	8.0011	8.0010
Mediana	8.0011			
Promedio	8.0011			
Varianza (σ^2)	2.4E-09			
Desviación estándar (σ)	4.90E-05			

Cuadro 12. Masas obtenidas para la masa de nueve prima (9') gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 9' g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
9.0020	9.0020	9.0021	9.0020	9.0020
Mediana	9.0020			
Promedio	9.0020			
Varianza (σ^2)	1.6E-09			
Desviación estándar (σ)	4.00E-05			

Cuadro 13. Masas obtenidas para la masa de diez gramos, varianza (σ^2) y desviación estándar (σ).

Masa de 10 g				
Masa 1 (g)	Masa 2 (g)	Masa 3 (g)	Masa 4 (g)	Masa 5 (g)
10.0007	10.0006	10.0007	10.0007	10.0007
Mediana	10.0007			
Promedio	10.0007			
Varianza (σ^2)	1.6E-09			
Desviación estándar (σ)	4E-05			

Debido a que la desviación estándar de la balanza es de ± 0.0001 g, dato obtenido en el manual técnico de la balanza (TM 10-6670-277-13&P), se puede observar que la varianza dentro de las masas obtenidas es inferior a 0.0001 g, se puede concluir que el único error que afecta directamente a la obtención de las masas es la desviación estándar de fabricación.

Por lo tanto la balanza es lo suficientemente sensible para determinar el cambio de peso en el tubo de difusión utilizado en el capítulo 3, párrafo **3.7**.

Apéndice 2

Determinación de la propagación de error.

Apéndice 2. Para calcular la propagación de error se utilizó la siguiente formula. (J.C Miller, 1993)

$$\frac{\sigma_y}{y} = \left(\left(\frac{\sigma_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde:

$$\frac{\sigma_y}{y} = \text{la propagación de error para cada resultado obtenido}$$

$$\left(\frac{\sigma_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_c}{c} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d} \right)^2$$

= al error proporcionado por cada una de las variables implícitas

Sustituyendo las variables

$$\frac{\sigma_y}{y} = \left(\left(\frac{\sigma_F}{F} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_M}{M} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Donde:

$$\left(\frac{\sigma_F}{F} \right)^2 = \text{error proporcionado por la medición del flujo,}$$

donde σ_F es la desviación estándar de los flujómetros,

y F es la medición registrada del flujo

$$\left(\frac{\sigma_T}{T} \right)^2 = \text{error proporcionado por la medición del tiempo}$$

donde σ_T es la desviación estándar del cronómetro,

y T es la medición registrada del tiempo de muestreo

$$\left(\frac{\sigma_M}{M}\right)^2 = \text{error proporcionado por la medición de la masa}$$

donde σ_M es la desviación estándar de la balanza,

y M es la medición registrada de masa emitida por el tubo de difusión

Sustituyendo valores

$$\frac{\sigma_y}{y} = \left(\left(\frac{5}{500}\right)^2 + \left(\frac{1}{329}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{1.3 \times 10^{-3}}\right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

Así la incertidumbre asociada a la velocidad de permeación de 0.3951 es de:

$$\frac{\sigma_y}{y} = 0.0775$$