

76
Ley



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE TITULACIONALES
FAC. DE QUIMICA

**"ESTUDIO DE TECNICAS ANALITICAS PARA LA EVALUACION
DE OZONO, PLOMO, OXIDOS DE NITROGENO
Y DIOXIDO DE AZUFRE"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

PRESENTA:

RICARDO FLORES HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Prof. FLORES RAMIREZ HELIO

VOCAL: Prof. GALVAN MADRID JOSE LUIS

SECRETARIO: Prof. MANRIQUEZ GONZALEZ ADRIAN JAVIER

1er SUPLENTE: Prof. SALINAS VAZQUEZ MARIA DEL RAYO

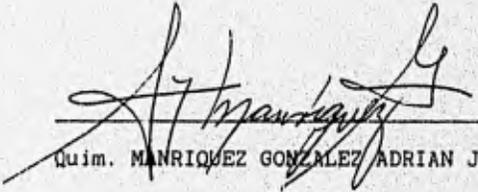
2do SUPLENTE: Prof. MALDONADO TAPIA MARIO ALBERTO

Sitio donde se desarrollo el tema:

Ciudad Universitaria, laboratorio 4C, Facultad de Química,

UNAM.

Asesor:


Quim. MANRIQUEZ GONZALEZ ADRIAN JAVIER.

Sustentante:


FLORES HERNANDEZ RICARDO.

GRACIAS

A MIS PADRES Y HERMANOS: POR SU APOYO Y COMPRENSIÓN.

A MI ASESOR: POR SU AYUDA Y COMENTARIOS.

INDICE

	Pag
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I: ANTECEDENTES.....	5
1.1 CONTAMINANTES	5
1.2 ORIGEN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.....	7
1.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE INTERIORES.....	9
1.4 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.....	10
CAPITULO II : PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 MÉTODO DE WEST-GAEKE.....	18
2.2 MÉTODO DE m-DINITROBENCENO.....	21
2.3 MÉTODO DE LA DITIZONA.....	23
2.4 MÉTODO DE GRIESS-SALTZMAN.....	25
2.5 MÉTODO DE GRIESS-SALTZMAN COMBINADO.....	27
2.6 MÉTODO DE FENOL/AC. DISULFONICO.....	29

2.7 METODO DE YODURO DE POTASIO NEUTRO.....	31
CAPITULO III ;RESULTADOS.....	32
WEST-GAEKE.....	33
m-DINITROBENCENO.....	35
DITIZONA.....	37
GRIESS-SALTZMAN.....	39
GRIESS-SALTZMAN COMBINADO.....	41
FENOL/AC. DISULFONICO.....	43
YODURO DE POTASIO NEUTRO.....	45
CAPITULO IV ;CONCLUSIONES.....	47
BIBLIOGRAFIA.....	50
ANEXO I: DIAGRAMA DEL ESPECTROFOTOMETRO.....	53
ANEXO II: DIGRAMA DE LA CELDA MODIFICADA.....	54
ANEXO III: COMPOSICIÓN DE AIRE LIMPIO.....	55

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el interés por la disminución de la contaminación atmosférica ha ido en aumento, y se han buscado alternativas para tratar de mantenerla controlada; el programa "un día sin auto", la verificación de automóviles y los planes de contingencia, son algunas de las alternativas que se han puesto en marcha, las cuales, se han enfocado a controlar el nivel de los contaminantes presentes en el medio ambiente, olvidando alternativas de mayor profundidad, tal como, mejorar la calidad de las gasolinas o emplear fuentes energéticas menos contaminantes como la energía solar.

Si al problema de la contaminación atmosférica se le añade la disminución acelerada de las áreas verdes que funcionan como "pulmones" para las ciudades con altos niveles de contaminación, se hace necesaria una acción para tratar de frenar estos acontecimientos, una alternativa recién adoptada por mucha gente ha sido la de reciclar papel, esto ha ayudado a la disminución de la tala de árboles para este fin, según las autoridades del país en Ecología un promedio de 5000 árboles por año, pero si se lograra aumentar la vida útil de los bienes culturales con base de papel, se podría reducir aun más el consumo.

El principal interés de desarrollar esta tesis es el de prevenir el deterioro de los acervos culturales con base de papel, pero ya que éste propósito sería demasiado extenso, se

ha enfocado a la selección y adaptación de una serie de técnicas analíticas de rápida aplicación para evaluar los contaminantes atmosféricos de mayor agresividad hacia éste tipo de bienes, adaptando las técnicas mas usadas para la evaluación química de los contaminantes de mayor agresividad para los bienes culturales, con la finalidad de que estas técnicas puedan ser aplicadas por cualquier persona, ya que los equipos electrónicos actuales capaces de realizar el monitoreo de estos contaminantes es de un costo muy elevado y por lo tanto resultan algunas veces inaccesibles.

De esta forma el principal objetivo es comprobar la reproducibilidad de las técnicas y no su validación por lo que el número de experimentos es mínimo.

La contaminación atmosférica, como cualquier otro tipo de contaminación ambiental, está relacionada con el aumento del empleo de combustibles, industrialización de la zona y el aumento de población, que junto con las variables naturales tales como vientos dominantes, humedad relativa, incidencia solar y temperatura, hacen que cada área física de la ciudad tenga características particulares que deben tomarse en consideración para evaluar el proceso de degradación que sufren los bienes culturales expuestos a este ambiente, por lo que el emplear técnicas o soluciones usadas en otros ambientes puede resultar inadecuado o inclusive perjudicial.

Como todo material expuesto al medio ambiente de una ciudad tan contaminada como la Ciudad de México, los acervos culturales con base de papel también sufren agresiones de los contaminantes del aire, lo cual se puede reflejar de diversas maneras, desde un amarillamiento, una pérdida de flexibilidad parcial, hasta la degradación completa del bien, ya que los contaminantes acidificadores son los principales causantes de estos efectos; el ozono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre son los contaminantes atmosféricos a determinar, pero por la importancia que tiene el plomo en el deterioro de la salud también se ha incorporado.

Por estas razones, los pasos que se siguieron para lograr el objetivo de la tesis fueron:

a) Realización de una profunda investigación bibliográfica de las principales técnicas analíticas para la evaluación de los contaminantes atmosféricos ambientales.

b) Clasificación de todas las técnicas encontradas en la literatura en dos grupos. Por una parte las técnicas que empleen de manera necesaria un instrumento de alta complejidad, por el otro lado, aquellas que se puedan desarrollar con el apoyo solamente de un espectrofotómetro o que se realice específicamente por vía húmeda.

En nuestro caso se empleó un espectrofotómetro marca BAUSH & LOMB modelo SPECTRONIC 20 mostrado en el anexo I.

c) Evaluación de la reproducibilidad de las técnicas seleccionadas para ozono, dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, dióxido de azufre y plomo empleando condiciones de laboratorio para generar los contaminantes y cuantificarlos con los métodos adaptados.

d) Proposición de las técnicas evaluadas para el control del ambiente que rodea a los acervos bibliográficos.

Ya que no se contó con el equipo necesario para tomar muestras reales de ambientes en diferentes zonas geográficas, la utilización práctica solo se realizó en el laboratorio.

**CAPITULO I
ANTECEDENTES**

1.1 CONTAMINANTES.

1.1.1 DEFINICIÓN.

Contaminante: Toda materia o energía, en cualquiera de sus estados físicos que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo o cualquier elemento ambiental, altere o modifique su composición natural y degrade su calidad.(1)

1.1.2 CLASIFICACIÓN.

1.1.2.1 Por su origen:

1)Contaminantes primarios: Son aquellos emitidos a la atmósfera como resultado de un proceso, y estos se presentan en ella tal y como fueron emitidos, por ejemplo: CO₂, NO_x, SO₂.

2)Contaminantes secundarios: Se forman a partir de reacciones de contaminantes presentes en la atmósfera, y que reaccionan con alguna otra materia o energía, como ejemplo tenemos el ozono.

1.1.2.2 Por su estado físico:

1)Gaseosos: Son los gases presentes en la atmósfera, y se comporta tal y como el mismo aire.

2)Material particulado: Se entiende por material particulado que existe en estado sólido o líquido que se encuentra disperso en la fase gaseosa.

1.1.2.3 Por su composición química:

1)Orgánicos: Son aquellos que contienen carbono, hidrógeno y pueden contener además otros elementos.

2)Inorgánicos: Son los encontrados en la atmósfera, entre otros, partículas metálicas, óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno.(2)

1.1.3 CONCENTRACIÓN EN AIRE LIMPIO

Algunos de los contaminantes de interés para nosotros forman parte del aire limpio, claro que su concentración es definida.(3)

Componente	Concentración
Monóxido de carbono	1×10^{-3} mg/l
Monóxido de nitrógeno	2.5×10^{-3} mg/l
Dióxido de nitrógeno	6×10^{-3} mg/l
Dióxido de azufre	2×10^{-4} mg/l
Ozono	2×10^{-4} mg/l

*para mayor detalle ver el anexo III.

1.2 ORIGEN DE LOS CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.

1.2.1 DIÓXIDO DE AZUFRE.

El SO_2 es probablemente el contaminante individual más significativo del aire. Se produce cuando se quema azufre o combustibles que lo contienen.(4)



El dióxido de azufre no es inflamable y se puede reconocer por su característico olor a cerilla quemada a concentraciones cercanas a 0.1 ppm.(5)

1.2.2 ÓXIDOS DE NITRÓGENO.

El NO y el NO_2 son producidos por cualquier tipo de combustión que tenga lugar en el aire. Al considerar la toxicidad de estas sustancias, basta, por regla general, centrar la atención en el NO_2 .(4)



No se ha observado algún caso de envenenamiento humano por NO , dada la relativamente escasa toxicidad de este óxido. Aunque la del NO_2 es superior, a las concentraciones presentes en la atmósfera no se observan ni sus efectos tóxicos más suaves, tales como la irritación de las mucosas.(6)

1.2.3 OZONO.

El ozono, O_3 , se encuentra en cierto grado en el aire "puro". pero en concentraciones mayores, es una substancia tóxica. La concentración máxima permisible, para los trabajadores industriales sanos en una jornada de ocho horas es de 0.1 ppm.(4)

Se produce ozono de origen artificial en la troposfera, en reacciones fotoquímicas de gases contaminantes en que se origina oxígeno atómico, que forma ozono.



donde M es generalmente N_2 u O_2 .(6)

1.2.5 PLOMO.

La principal fuente de plomo atmosférico es la combustión de gasolinas con antidetonante en los automóviles en forma de un compuesto orgánico, el tetraetilplomo o tetrametilplomo.(4)

1.3 FUENTES DE CONTAMINACIÓN DE INTERIORES.

La mayor parte de los contaminantes encontrados en el interior de edificios proceden del exterior, si bien algunas medidas indican que ciertos productos pueden formarse dentro de ellos. Así, una calefacción de combustión defectuosa es capaz de introducir en el aire del edificio sustancias tales como CO, SO₂ y partículas sólidas, según el tipo de combustible usado. En estos casos hay la posibilidad de que exista un gradiente de concentración de los gases desde el edificio hasta el exterior.(6)

Otras fuentes interiores de contaminación son las estufas y los calentadores de agua a base de gas, que pueden tener escapes (incluido el CO si es gas de hulla) así como producir determinadas concentraciones de SO₂ por combustión de los aditivos aromatizantes que contienen azufre.(6)

1.4 DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS.

Las técnicas analíticas de las que se ha dado mayor información para la determinación de estos contaminantes en el medio ambiente son las siguientes:

1.4.1 SO₂ (DIÓXIDO DE AZUFRE).

1.4.1.1 MÉTODO: WEST-GAEKE. (7)

El SO₂ es absorbido en una solución de tetracloromercurato de sodio para formar un compuesto estable y poco volátil el diclorosulfitomercurato. El cual se hace reaccionar con formaldehído y pararosalina formando un producto de color magenta. La intensidad del color se determina por colorimetría.

Nivel de detección:

El método se emplea para concentraciones mayores a 0.002 ppm.

1.4.1.2 MÉTODO: PERCLORATO DE BARIO. (8)

El SO₂ es absorbido en una solución de peróxido de hidrógeno al 0.3 N transformándolo en sulfato. El sulfato de hidrógeno resultante es valorado con perclorato de bario 5 mM usando tórina como indicador visual. El punto final es el cambio de color de amarillo a rosa.

Nivel de detección:

El método puede detectar concentraciones de 0.1 mg/l de SO₂.

1.4.1.3 MÉTODO: TRINITROBENCENO. (9)

El SO_2 es colectado por absorción al pasar por un recipiente que contiene 20ml de una mezcla de dimetil sulfóxido y trinitrobenceno, al cabo de algunos minutos se debe desarrollar un complejo de adición colorido, el cual se determina a una intensidad de 470 nm aproximadamente.

Nivel de detección:

El método puede emplearse hasta determinaciones de 1.2 $\mu\text{g/ml}$ de SO_2 .

1.4.1.4 MÉTODO: DESPLAZAMIENTO DE MERCURIO. (10)

Se utiliza un detector piezoeléctrico para la detección y cuantificación de los vapores de mercurio generados al burbujear el SO_2 en una solución de nitrato de mercurio.

Nivel de detección:

Este detector exhibe buena sensibilidad y selectividad y se puede utilizar para concentraciones en el intervalo de ppm a ppb de SO_2 .

1.4.1.5 MÉTODO: QUIMILUMINISCENCIA. (11)

El SO_2 hace que la reacción entre el NO_2 y el luminol sea más cuantitativa. El realce de la reacción es proporcional a la concentración de SO_2 ; por lo que al determinar la concentración de NO_2 se puede determinar también la de SO_2 .

Nivel de detección:

El límite de detección es de aproximadamente de 0.3 ppm.

1.4.1.6 METODO: ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA. (12)

El SO_2 es cuantificado al hacer pasar aire mediante un sistema de vacío a un complicado aparato de pulso láser, el cual a sido modificado para que en lugar de trabajar en el infrarrojo trabaje en la región ultravioleta visible, la longitud de onda de excitación para el SO_2 es de 308 nm aproximadamente.

Nivel de detección:

El límite de sensibilidad es de aproximadamente de 0.2 ppb.

1.4.1.7 METODO: ELECTROQUIMICO. (13)

El SO_2 del aire es absorbido al pasar por una solución de un complejo binuclear de fierro(III) con 1,10 fenantrolina, la reducción al complejo mononuclear de fierro(II) es monitoreado amperometricamente a un potencial de 0.964 V contra un electrodo de referencia de plata.

Nivel de detección:

Puede emplearse para determinar concentraciones de SO_2 en el intervalo de 0.3-14.0 ppm.

1.4.2 NO_2 (DIÓXIDO DE NITRÓGENO).

1.4.2.1 METODO: GRIESS-SALTZMAN. (14)

El NO_2 es absorbido en una solución de diclorhidrato de N,(1-naftil),etilendiamina formando un azocompuesto. Un color rojo violeta se desarrolla en 15 min; La intensidad del color se determina por colorimetría a 550 nm.

Nivel de detección:

Este método cubre la necesidad de una técnica manual para la determinación de NO_2 en la atmósfera en un intervalo de 4 a 10000 $\mu\text{g}/\text{m}$ (0.002 a 5 ppm).

El período máximo de muestreo es de 60 minutos con un flujo de 0.4 l/min.

1.4.2.2 METODO: QUIMILUMINISCENCIA(LUMINOL).(15)

Se basa en la reacción del luminol con NO_2 . Esta reacción requiere de un ion metálico como catalizador. El luminol en solución alcalina es específicamente reactivo con el NO_2 y otros compuestos que contienen nitrógeno, tal como amonio, NO y otros no interfieren. La intensidad de la luz emitida se mide con un analizador quimiluminiscente calibrado anteriormente.

Nivel de detección:

El límite de determinación es aproximadamente de 50 partes por trillón de NO_2 ($5 \cdot 10^{-11}$ mg/l).

1.4.3 NO (MONÓXIDO DE NITRÓGENO).

1.4.3.1 METODO; GRIESS-SALTZMAN COMBINADO.(16)

El NO es determinado transformándolo primero en NO_2 por oxidación con ácido crómico. El NO_2 resultante se hace reaccionar con una solución de diclorhidrato de N,(1-naftil), etilendiamina; El color desarrollado al cabo de unos minutos se determina por colorimetría a 550 nm.

Nivel de detección:

Este método cubre la determinación manual de NO en un intervalo de 0.002 a 5 ppm.

1.4.3.2 METODO: LÁSER FOTOACUSTICO.(17)

El NO₂ producido por la reacción de valoración del NO con ozono se determina mediante el empleo de un equipo de láser fotoacustico calibrado mediante el uso de una serie de estándares.

Nivel de detección:

Se detectó un error del 0.5% con referencia a un estándar calibrado.

1.4.3.3 METODO: QUIMILUMINISCENCIA.(18)

En una secuencia de tubos(ácido tungstico,óxido de fierro y potasio, yoduro de cobre y óxido de cobalto(III)) son absorbidos HNO₃, HNO₂, NO₂ y NO del aire. El NO se cuantifica con un detector quimiluminiscente después de una desorción térmica de los tubos.

Nivel de detección:

Este método determina compuestos tipo NO_x hasta partes por billón.

1.4.4 NO_x (OXIDOS DE NITRÓGENO).

1.4.4.1 METODO: FENOL/AC. DISULFONICO.(19)

El gas es absorbido en una solución de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico. Los óxidos de nitrógeno son

convertidos a ácido nítrico. El ion nitrato resultante se hace reaccionar con una solución de fenol en ácido sulfúrico para obtener un complejo de color amarillo, la intensidad del color es determinada por colorimetría.

Nivel de detección:

Este método se emplea para intervalos de concentración entre 5 y 100 ppm.

1.4.5 O₃ (OZONO).

1.4.5.1 METODO: YODURO DE POTASIO NEUTRO. (20)

El aire es absorbido en una solución de yoduro de potasio mantenida a un pH constante de 6.8 por una solución amortiguadora. La concentración de oxidantes es relacionada con la de yodo y es determinada por colorimetría a 352 nm.

Nivel de detección:

Se emplea para intervalos de concentración entre 0.1 y 10 ppm.

1.4.6 Pb (PLOMO).

1.4.6.1 METODO: DITIZONA. (21)

El aire se hace pasar por una membrana con un poro de 0.45 μm a un tubo con carbón activado, colectando de 150 a 200 litros de aire. El plomo absorbido en el carbón es digerido con ácido nítrico y ácido perclórico, el plomo ya en solución se compleja con ditizona y se determina por espectrometría.

Nivel de detección:

Este método se emplea en intervalos de concentración de
0.01 a 10 $\mu\text{g/l}$.

CAPITULO II
PARTE EXPERIMENTAL

Primero se realizó una serie de pruebas cualitativas para tratar de ver si efectivamente cada una de las técnicas podría ser simplificada en el tiempo o en el uso de reactivos para la generación del compuesto colorido, una vez logrado este paso, se realizó una primera prueba cuantitativa con los estándares descritos para cada una de las técnicas, tratando de fijar el intervalo dentro del cual la serie tipo se comportaría linealmente, estas lecturas se tomarían como guía para la serie tipo definitiva.

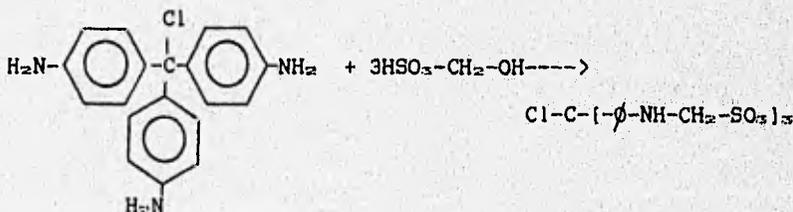
Por ultimo se genero la serie tipo, teniendo cuidado en la preparación tanto en los reactivos como en los estándares empleados para cada método, teniendo en consideración que las lecturas de absorbancia de estas segundas series deberían ser parecidas, pero más exactas que las obtenidas en las primeras pruebas cuantitativas, las cuales a su vez comprobarían la reproducibilidad de cada una de las técnicas.

2.1 MÉTODO WEST-GAEKE:

2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO:

El SO₂ es absorbido por absorción de una muestra de aire al pasar por 15 ml de una solución de tetracloromercurato de potasio 0.04 M, resultando en la formación de un complejo de diclorosulfitomercurato, se añaden 0.0066 g de sal disódica del EDTA para complejar los metales pesados, los cuales pueden interferir con el método. El diclorosulfitomercurato es estable a los oxidantes, Después que se completa la absorción, se retrasa el análisis por unos 20 minutos para la total descomposición del ozono que pudiera estar presente. Entonces el líquido es tratado con 1 ml de ácido sulfámico para destruir el anion nitrato que pudiera estar presente. A continuación es tratado con 5 ml de formaldehido al 0.2 % y 0.5 ml de pararosanilina ácida al 0.0016 % para formar el ácido metil sulfónico de la pararosanilina de color magenta.

2.1.2 PRINCIPIO DEL MÉTODO:



2.1.3 INTERVALO:

Se preparo una serie tipo dentro de un intervalo de 0 a 2500 μg de sulfito.

2.1.4 INTERFERENCIAS:

La interferencia de los óxidos de nitrógeno son eliminadas con el ácido sulfámico, el ozono se elimina por su tiempo de decaimiento y los metales pesados al complejarse con el EDTA en presencia del ácido fosfórico. (7)

2.1.5 REACTIVOS:

- a) Agua destilada.
- b) Solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) 0.04 M: Se disuelven 10.86 g de HgCl_2 , 5.96 g de KCl y 0.066 g de EDTA y se diluye a 1 litro.
- c) Acido sulfámico al 0.6 %: Disolver 0.6 g en 100 ml de agua. Se debe preparar cada vez que se realice una determinación.
- d) Formaldehido al 0.2 %: Diluir 5 ml de formaldehido al 36 o 38 % a 1 litro. Se debe preparar cada vez que se realice una determinación.
- e) Pararosanilina ácida al 0.0016 %: Disolver 0.2 g en 100 ml de agua, tomar 80 ml, adicionarle 100 ml de H_3PO_4 y diluir a 1 litro.
- f) Acido fosfórico 3 M: Diluir 20.5 ml de ácido concentrado a 100 ml con agua.
- g) Solución estándar de sulfito: disolver 0.4 g de Na_2SO_3 en 100 ml de agua.

2.1.6 CALIBRACIÓN:

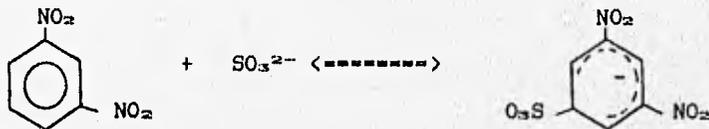
Se diluyeron 2 ml de la solución recién preparada de sulfito a 100 ml con la solución de TCM, se pipetearon 0.5, 1, 2, 3, 4 y 5 ml de esta solución a una serie de matraces volumétricos de 25 ml que contenían 10 ml de TCM y se adicionaron los reactivos descritos en el método y se aforaron con solución de TCM, se determinó entonces las absorbancias de las soluciones.

2.2 METODO DE m-DINITROBENCENO.

2.2.1 DESCRIPCIÓN DEL METODO:

El SO_2 de la atmósfera es absorbido al pasar por una disolución de m-DNB en una mezcla de DMS-agua en una relación de 70:30 % (V), se añade 1 gota de trietanolamina para controlar un poco el pH, lo cual da como resultado la formación de un complejo de adición altamente colorido.

2.2.2 PRINCIPIO DEL METODO:



2.2.3 INTERVALO:

Se prepararon soluciones estándar dentro del intervalo de 0-4 mg/ml de sulfito.

2.2.4 INTERFERENCIAS:

La interferencia por los materiales gaseosos de mayor concentración en la atmósfera es estudiada, pero se sabe que el método puede tolerar cantidades tanto de NO_2 como de O_3 en concentraciones de 5 ppm. (9)

2.2.5 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Mezcla de DMS-agua 70/30 % (V): Se mezclan 14 ml de DMS con

6 ml de agua destilada y 1 gota de TEA concentrada.

c) Solución absorbente: Disolver 1 g de m-DNB comercial en los 20 ml de la mezcla de DMS-agua.

d) Solución de sulfito estándar: Disolver 0.4 g de Na_2SO_3 en 100 ml de agua destilada y preparar por dilución de esta los demás estándares.

e) Trietanolamina concentrada.

2.2.6 CALIBRACIÓN:

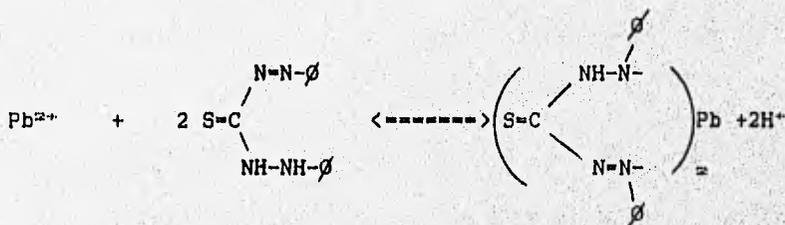
Se preparó una serie de estándares con 14 ml de DMS, 2 ml de agua y 4 ml del estándar correspondiente además de 1 gota de TEA y se tomó la lectura de las absorbancias.

2.3 METODO DE LA DITIZONA.

2.3.1 DESCRIPCIÓN DEL METODO:

El plomo presente en la atmósfera es absorbido al pasar por un tubo con carbón activado, después del período de absorción, se extrae el plomo del carbón activado utilizando ácido perclórico y ácido nítrico, de la solución resultante se toma una alícuota, la cual se agrega a la celda modificada que contiene 10 ml de HNO₃, 10 ml de agua, 25 ml del amortiguador y 10 ml de la solución de ditizona en cloroformo, para posteriormente tomar la lectura de absorbancia.

2.3.2 PRINCIPIO DEL MÉTODO:



2.3.3 INTERVALO:

Se prepararon estándares dentro del intervalo de 0-6 µg de plomo.

2.3.4 INTERFERENCIAS:

La principal interferencia esta dada por los metales presentes en la atmósfera, que como el plomo se complejan con la ditizona y no hay forma de eliminarlos, pero al tener una diferente longitud de onda, la interferencia resulta ser mínima. (22)

2.3.5 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Solución de ditizona: Se disuelven 0.004 g de ditizona en 100 ml de cloroformo.

c) Acido nítrico (1:4): Diluir 20 ml de HNO_3 conc. a 100 ml con agua destilada.

d) Solución amortiguadora: Disolver 4 g de citrato de diamonio, 0.1 g de clorhidrato de hidroxilamina y 0.4 g de cianuro de potasio en 10 ml de agua, posteriormente adicionarle 20 ml de hidróxido de amonio concentrado.

e) Solución estándar I de plomo: Disolver 0.0159 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ en 20 ml de agua, adicionar 4 ml de HNO_3 1:4 y aforar a 100 ml con agua.

f) Solución estándar II de plomo: Diluir 2 ml del estándar I a 100 ml con agua.

2.3.6 CALIBRACIÓN:

En la celda modificada se colocaron 10 ml de HNO_3 1:4, 10 ml de H_2O , 25 ml del buffer y 10 ml de la solución de ditizona, se leyó la absorbancia de la fase orgánica y se realizaron adiciones progresivas de un mililitro y se leyeron las absorbancias en cada caso.

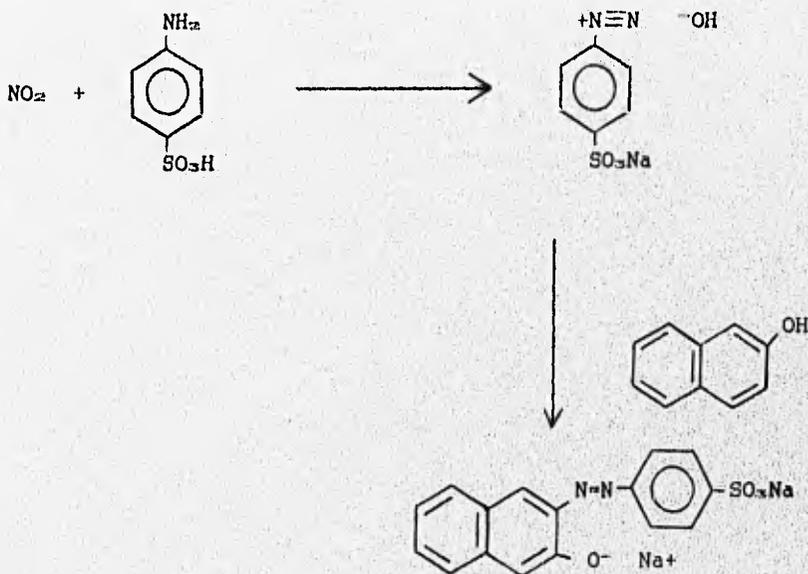
El diagrama de la celda modificada se presenta en el anexo II.

2.4 METODO DE GRIESS-SALTZMAN.

2.4.1 DESCRIPCIÓN DEL METODO:

El NO_2 de la atmósfera es absorbido por aspiración al pasar por 12 ml de una solución absorbente de ácido sulfanílico con ácido acético, generando la sal de diazonio correspondiente, entonces se adiciona 1 ml de una solución de B-naftol en sosa al 10 % como reactivo copulante para la generación del azocompuesto.

2.4.2 PRINCIPIO DEL METODO:



2.4.3 INTERVALO:

Se prepararon estándares dentro del intervalo de 0-60 μg de NO_2 .

2.4.4 INTERFERENCIAS:

La principal interferencia esta dada por el SO_2 que forma un complejo de adición temporal, la interferencia se elimina agregando algunas gotas de acetona.

2.4.5 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Solución absorbente: Se disuelven 0.5 g de ácido sulfanílico en agua, se agregan 14 ml de ácido acético y se afora a 100 ml con agua destilada.

c) Solución estándar I de NaNO_2 : Se disuelven 0.0205 g de NaNO_2 en 100 ml de agua.

d) Solución estándar II de NaNO_2 : Se toman 10 ml del estándar I y se aforan a 100 ml.

e) Solución de NaOH al 10 %: Se disuelven 10 g de NaOH en 100 ml de agua.

f) Solución de B-naftol: se disuelve 0.1 g en 100 ml de NaOH al 10 %.

2.4.6 CALIBRACIÓN:

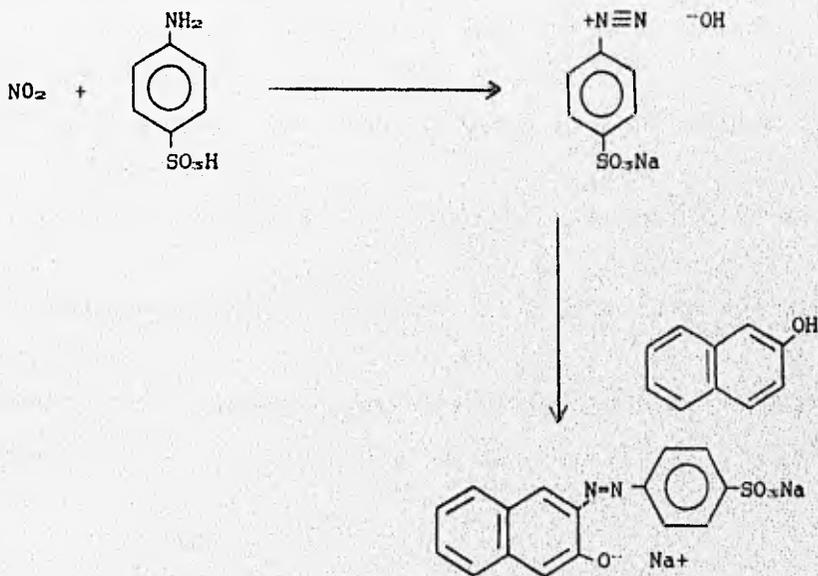
Se preparo una serie de tubos con 2.5 ml de la solución del ácido sulfanílico, se les agrego respectivamente 0, 1, 2, 3, 4 ml del estándar II de NaNO_2 , agua c.b.p. 8 ml y 1 ml de la solución de B-naftol y se leyeron las absorbancias de estas soluciones.

2.5 METODO DE GRIESS-SALTZMAN COMBINADO.

2.5.1 DESCRIPCIÓN DEL METODO:

El NO es oxidado a NO₂ al pasar por 15 ml de una solución de trióxido de cromo, ya como NO₂ es absorbido al pasar por 12 ml de una solución absorbente de ácido sulfanílico con ácido acético, se adicionó 1ml de una solución de B-naftol en sosa al 10 % como reactivo copulante para la generación del azocompuesto correspondiente.

2.5.2 PRINCIPIO DEL METODO:



2.5.3 INTERVALO:

Se prepararon estándares dentro del intervalo de 0-60 µg de NO₂.

2.5.4 INTERFERENCIAS:

La principal interferencia esta dada por el SO_2 que forma un complejo de adición temporal, la interferencia se elimina agregando algunas gotas de acetona.

2.5.5 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Solución absorbente: Se disuelven 0.5 g de ácido sulfanílico en agua, se agregan 14 ml de ácido acético y se afora a 100 ml con agua destilada.

c) Solución estándar I de NaNO_2 : Se disuelven 0.0205 g de NaNO_2 en 100 ml de agua.

d) Solución estándar II de NaNO_2 : Se toman 10 ml del estándar I y se aforan a 100 ml.

e) Solución de NaOH al 10%: Se disuelven 10 g de NaOH en 100 ml de agua.

f) Solución de B-naftol: se disuelve 0.1 g en 100 ml de NaOH al 10%.

g) Solución de trióxido de cromo: Se obtiene al disolver 17 g de trióxido de cromo en 100 ml de agua.

2.5.6 CALIBRACIÓN:

Se preparo una serie de tubos con 2.5 ml de la solución del ácido sulfanílico, se les agrego respectivamente 0, 1, 2, 3, 4 ml del estándar II de NaNO_2 , agua c.b.p. 8 ml y 1 ml de la solución de B-naftol y se leyeron las absorbancias de estas soluciones.

2.6 METODO DE FENOL/ACIDO DISULFONICO.

2.6.1 DESCRIPCIÓN DEL METODO:

La muestra de aire es introducida por aspiración a 10 ml de una solución absorbente de peróxido de hidrógeno en ácido sulfúrico diluido. Los óxidos de nitrógeno son convertidos a ácido nítrico por oxidación con el oxígeno presente en el aire y el de la solución absorbente. El ion nitrato resultante se hace reaccionar con 1 ml de la solución de fenol/ácido disulfónico y 5 ml de hidróxido de amonio, produciendo un compuesto de color amarillo el cual es medido por colorimetría. Los resultados son expresados como dióxido de nitrógeno.

2.6.2 INTERVALO:

Se prepararon estándares dentro del intervalo de 0-0.6 mg/ml de nitrato.

2.6.3 INTERFERENCIAS:

Las dos principales interferencias provienen de: 1) Los nitroderivados orgánicos que también se oxidan y contribuyen a aumentar el resultado de la concentración de NO_2 , 2) El SO_2 que también al oxidarse disminuye la concentración del peróxido de hidrógeno.

2.6.4 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Peróxido de hidrógeno al 3 %: Diluir 10 ml de una solución de peróxido de hidrógeno concentrado (30 %) a 100 ml.

c) Solución absorbente: Diluir 3 ml de peróxido de hidrógeno al 3 % a 100 ml con ácido sulfúrico diluido 3 a 1000 ml. esta solución se debe preparar antes de cada determinación.

d) Solución de fenol/ácido disulfónico: disolver 2.5 g de fenol en 25 ml de ácido sulfúrico concentrado calentando a baño maría por 2.5 horas.

e) Solución estándar de nitrato: Disolver 0.2203 g de KNO_3 en 100 ml. (1 ml = 1 mg de NO_2^-).

f) Hidróxido de amonio concentrado.

2.6.5 CALIBRACIÓN:

Se prepararon una serie de tubos que contenían 0, 4, 5, 7, 8, 9 ml de la solución estándar de nitrato, 1 ml de la solución de fenol-ácido disulfónico, 5 ml de amoníaco concentrado y agua c.b.p. 16 ml; Se les realizó la lectura de absorbancia a dichas soluciones.

2.7 MÉTODO DE YODURO DE POTASIO NEUTRO.

2.7.1 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO:

El ozono es absorbido al pasar a través de una solución de yoduro de potasio a un pH de 6.8, el iodo liberado equivale a la concentración de ozono presente en la muestra de aire, es determinado por colorimetría con la medición del ion triyoduro presente en la solución.

2.7.2 PRINCIPIO DEL MÉTODO:



2.7.3 INTERFERENCIAS:

Todos los oxidantes interfieren en este método, por lo que en realidad se determina la concentración total de oxidantes presentes en el aire.

2.7.4 REACTIVOS:

a) Agua destilada.

b) Solución absorbente: disolver sucesivamente 13.61 g de fosfato diácido de potasio, 14.2 g de fosfato ácido de sodio y 10 g de yoduro de potasio en 1 litro de agua.

c) Solución estándar de iodo: disolver 16 g de yoduro de potasio y 3.173 g de iodo en 500 ml de agua.

CAPITULO III
RESULTADOS

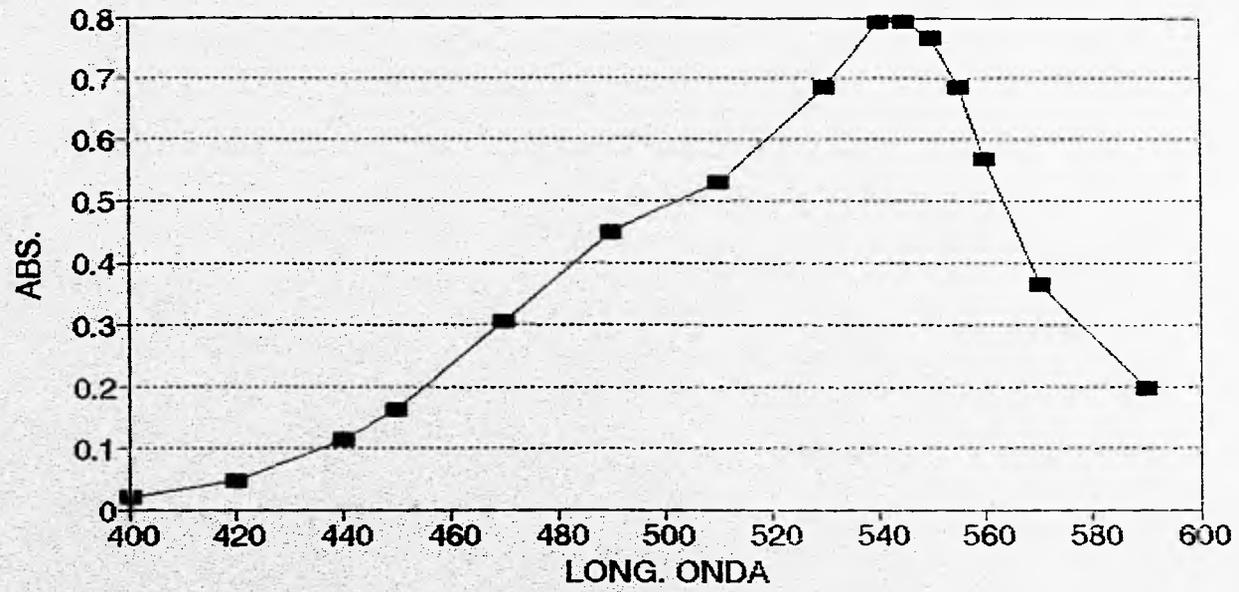
RESULTADOS

Los resultados son presentados en forma gráfica para hacerlos más explícitos.

La primera de las gráficas de cada método es el espectro de absorbancia del complejo colorido correspondiente.

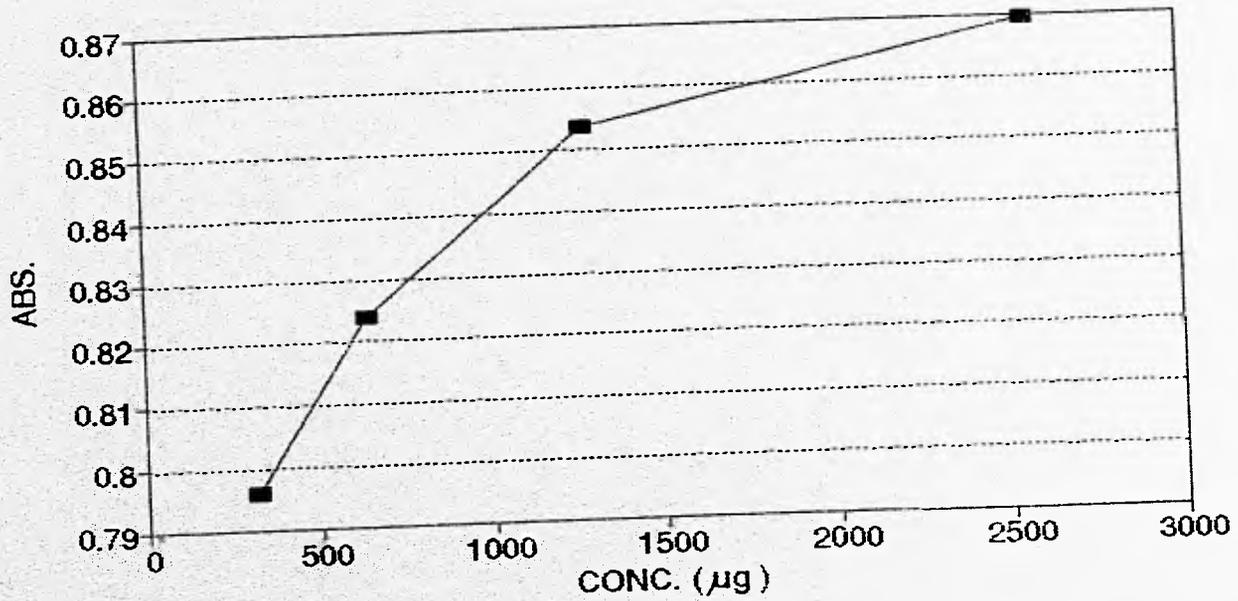
La segunda gráfica es la serie tipo correspondiente a cada técnica.

En todos los métodos se ilustra solamente una serie tipo, ya que se tomó la mejor de las dos obtenidas experimentalmente en el laboratorio.



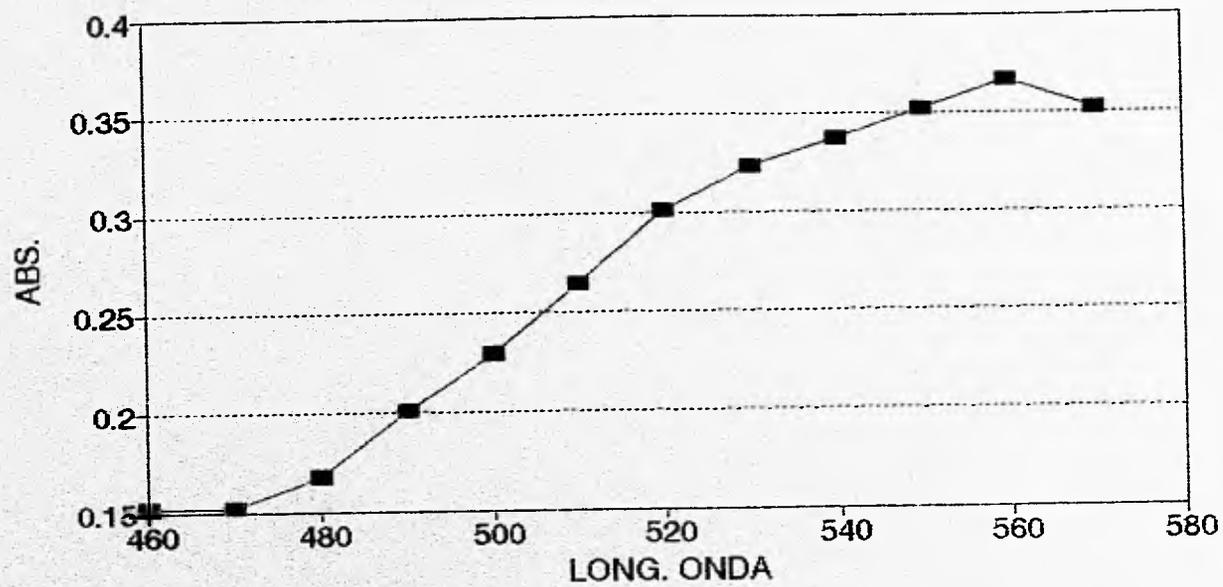
SO2

—■— WEST-GAEKE



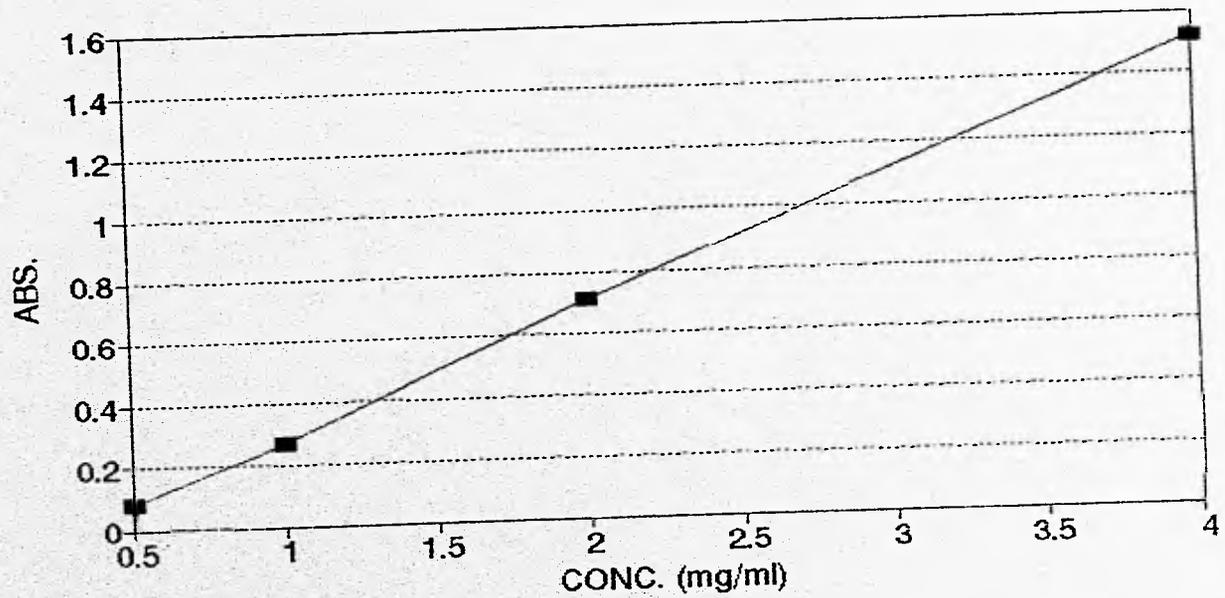
SO₂

—■— WEST-GAEKE



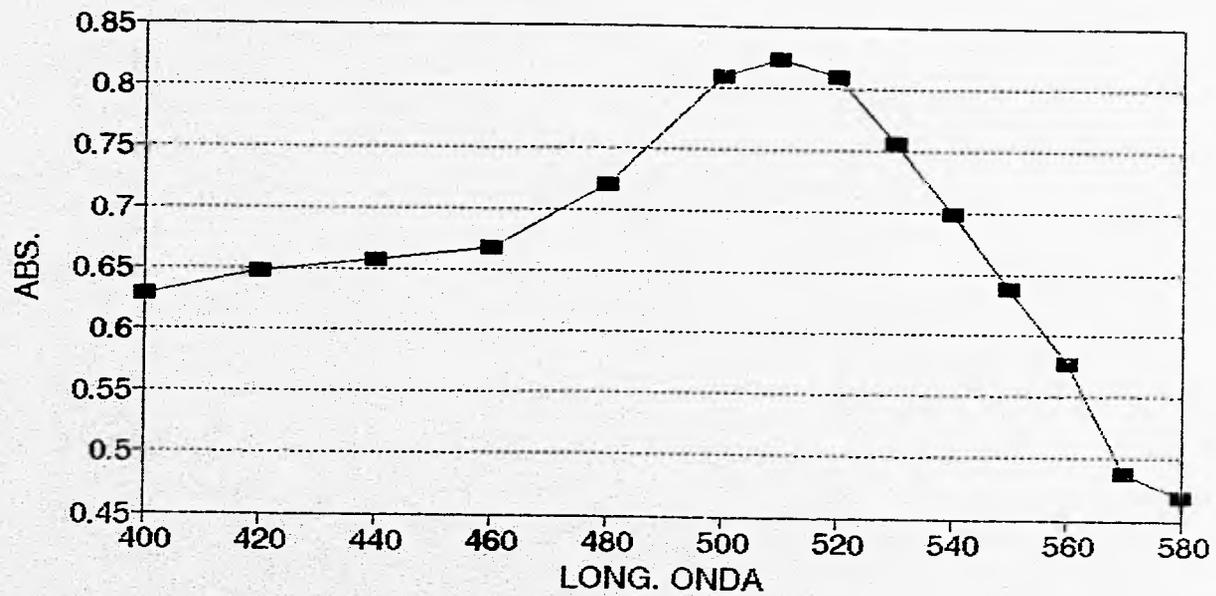
S02

■ m-DINITROBENCENO



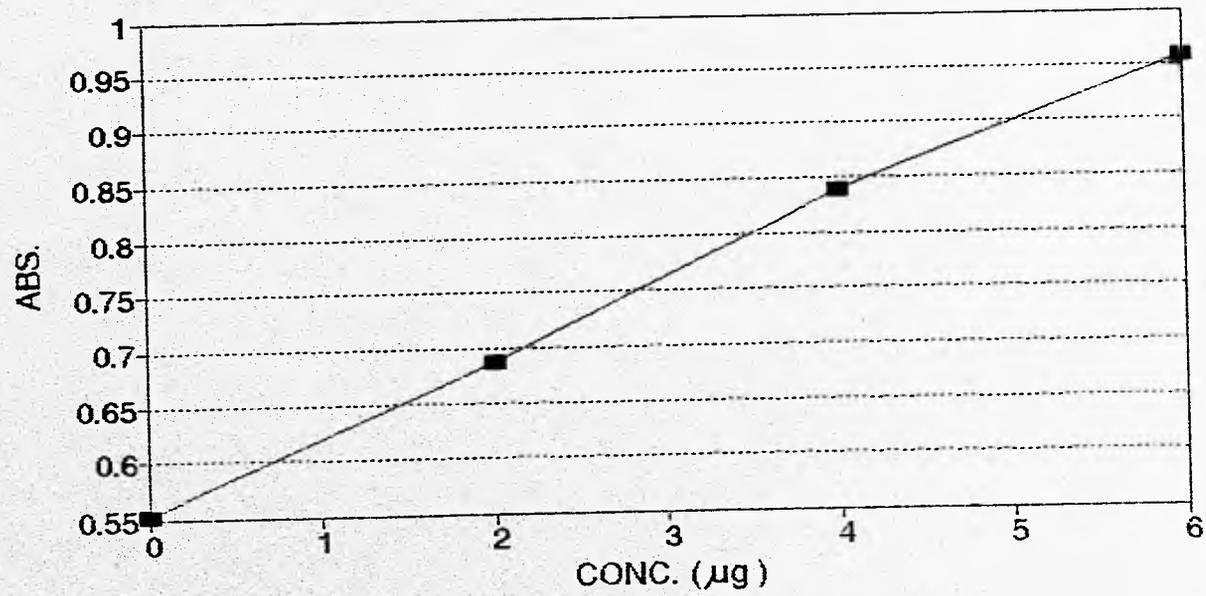
SO2

■ m-DINITROBENCENO



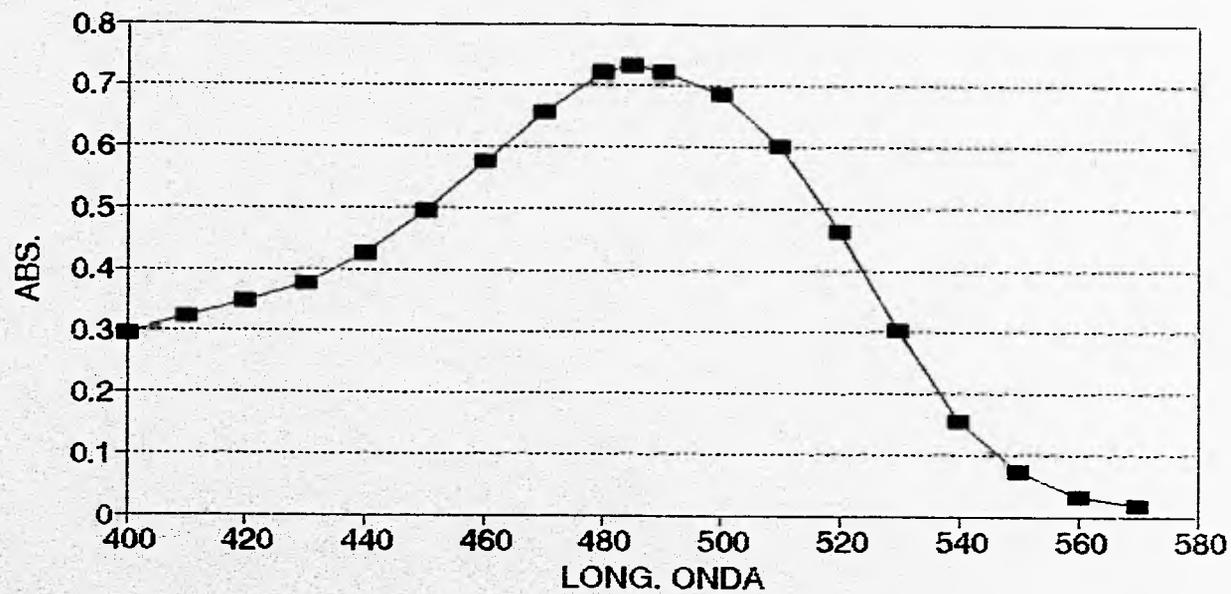
PLOMO

—■— DITIZONA



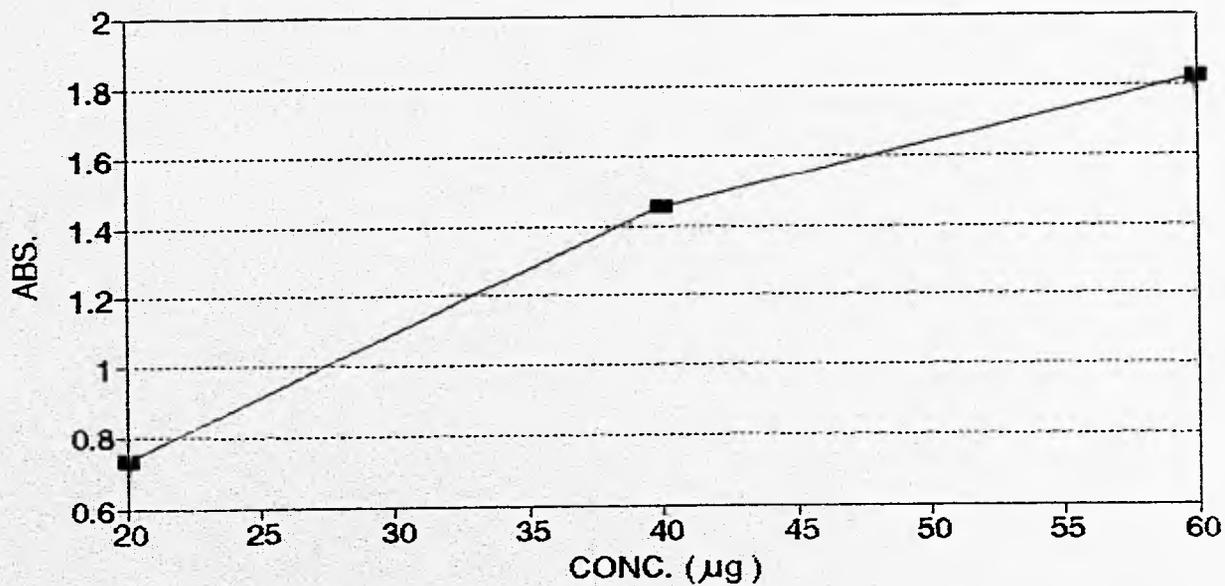
PLOMO

—■— DITIZONA



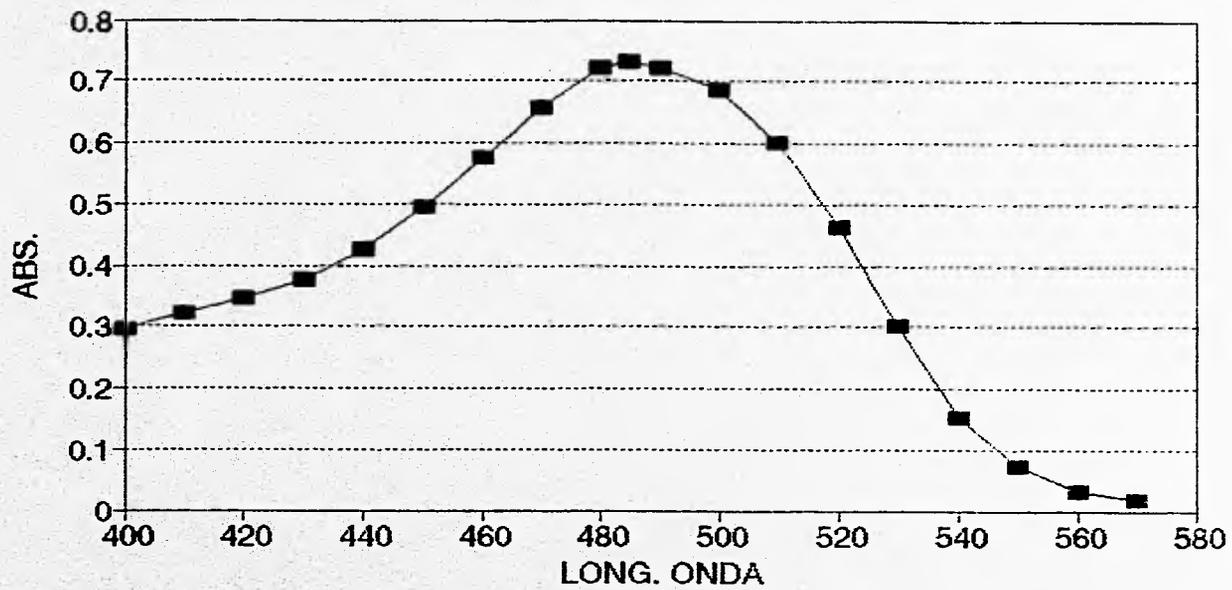
NO₂

—■— GRIESS-SALTZMAN



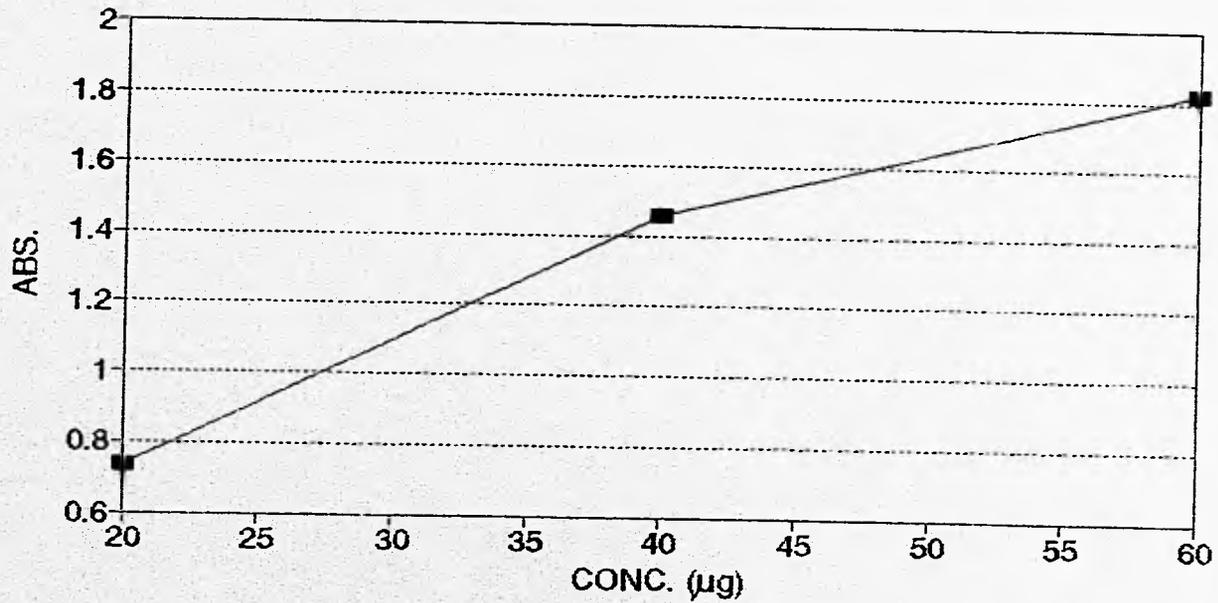
NO₂

■ GRIESS-SALTZMAN



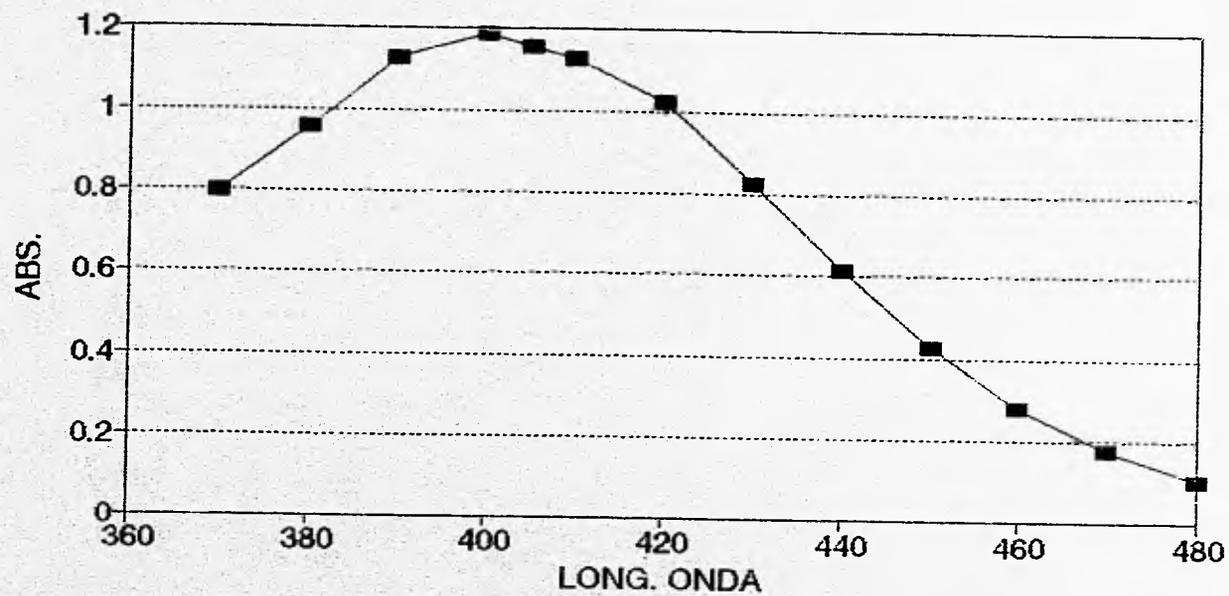
NO

—■— GRIESS-SALTZMAN



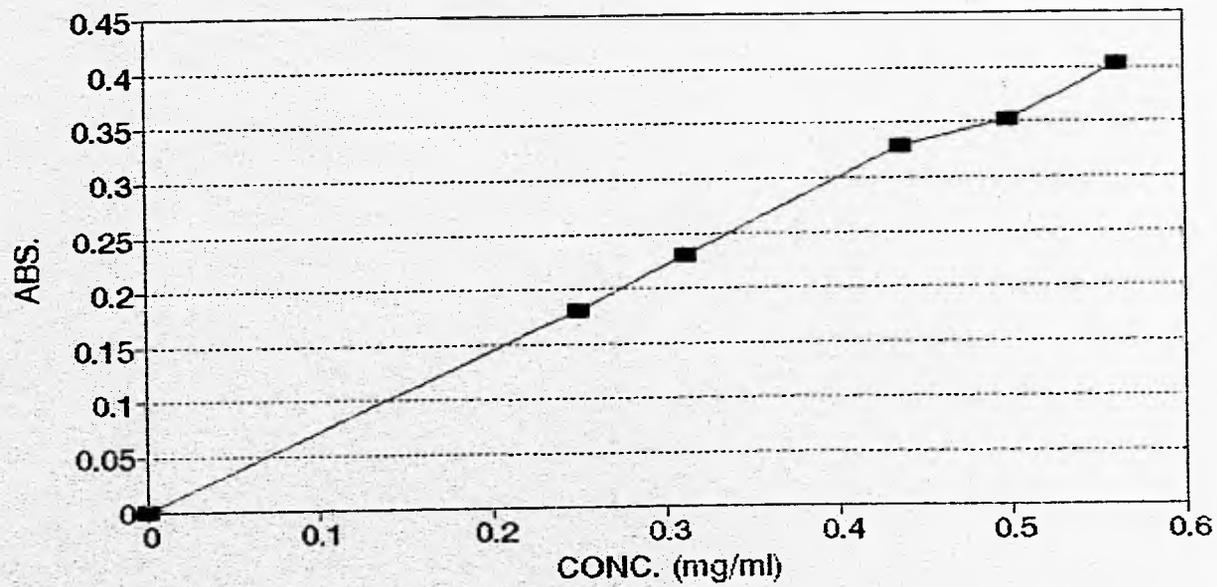
NO

■ GRIESS-SALTZMAN



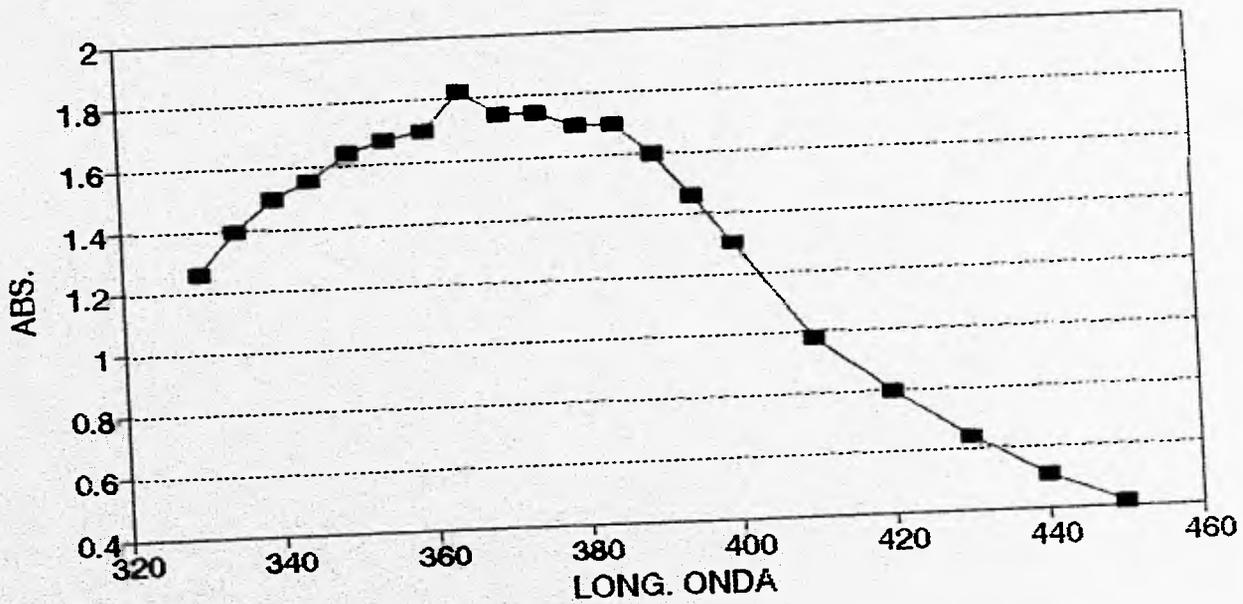
NOx

FENOL/AC. DISULF.



NOx

—■— FENOL/AC. DISULF.



OZONO

—■— IODURO DE POTASIO N

Mediante un análisis de regresión lineal se determina la ecuación de la recta que mejor se ajusta a la sucesión de puntos obtenidos experimentalmente para cada serie tipo, de este mismo análisis se obtiene también el coeficiente de correlación "r", que representa el grado de asociación entre las variables medidas.

En la siguiente tabla se muestran los valores para las diferentes líneas de acuerdo con el modelo:

$$y = a + b (x)$$

TECNICA	a	b	r
WEST-GAEKE	0,7994	0,00003	0,8440
m-DINITROBENCENO	-0,1334	0,41503	0,9996
DITIZONA	0,5544	0,06838	0,9982
GRIESS-SALTZMAN	0,0739	0,03097	0,9799
GRIESS-SALTZMAN COMBINADO	0,0739	0,03097	0,9799
FENOL-ACIDO DISULFONICO	0,0022	0,71702	0,9977
IODURO DE POTASIO NEUTRO	no det	no det	no det

**CAPITULO IV
CONCLUSIONES**

CONCLUSIONES

Por lo que respecta al método de West-Gaeke para la evaluación del SO_2 atmosférico no es factible utilizarlo en las condiciones experimentadas, ya que la dependencia de la absorbancia con la concentración esta lejos de la linealidad, como lo demuestra el coeficiente de correlación, sin embargo, si se controla el pH de la solución final (método original) se ha comprobado su efectividad, pero llevaría un mayor tiempo, por lo que no cumpliría con la condición de la rápida aplicación.

Para el método del m-dinitrobenceno, los resultados demuestran que efectivamente es factible emplear este método para evaluar la concentración de SO_2 , ya que la dependencia de la absorbancia con la concentración se ajusta a una línea recta, lo cual garantiza un error mínimo del 0.04 % aprox. si se trabaja dentro del intervalo de linealidad de esta dependencia.

El método de la ditizona para la evaluación del plomo atmosférico también resultó ser factible de emplearse en este medio, la única restricción es que se debe emplear una celda modificada con las cualidades descritas en el anexo II, tanto en volumen como en la forma, de no ser así, se corre el riesgo de que al emplear una celda normal las lecturas de absorbancia no sean reproducibles, ya que se debe vaciar el contenido de la celda a un vaso de precipitados para homogeneizar la

muestra y al vaciar nuevamente el contenido a la celda, el volumen es diferente.

Por lo que respecta al método de Griess-Saltzman para el NO_2 y el método de Griess-Saltzman combinado para el NO también resultaron ser factibles de emplearse en el ambiente que rodea a los acervos culturales, ya que la dependencia de la absorbancia con la concentración si se logra ajustar a una línea recta, a pesar de que su coeficiente de correlación no es tan bueno como en los demás casos, el error posible al emplear este método sería de aproximadamente 2 %.

Por lo que respecta al método de fenol/ácido disulfónico para la evaluación de los óxidos de nitrógeno también resulta ser factible de utilizarlo en el medio que rodea a los acervos culturales en base papel, ya que el error que podría cometerse al utilizarlo sería del 0.3 %.

Por lo que respecta al método de ioduro de potasio neutro para la evaluación de ozono, no fue posible contar con el equipo generador de ozono, por lo que no se realizó curva patrón, por lo que no podríamos afirmar su utilización en el medio que rodea a los acervos culturales, sin embargo, en las diversas fuentes bibliográficas que han empleado este método se reporta que si es factible.

De esta forma se propone una colección de técnicas analíticas de rápida aplicación y de buena reproducibilidad para la evaluación de los contaminantes de mayor agresividad hacia los acervos culturales con base de papel, que al ser experimentadas pueden fijar las bases del tratamiento y prevención del deterioro de los bienes culturales con base de papel.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

1)NORMA OFICIAL MEXICANA AA-23-1986 "NOMENCLATURA PARA DEFINIR LOS TERMINOS UTILIZADOS EN CONTAMINACIÓN ATMOSFERICA-TERMINOLOGÍA".

2)RIVERA VILLA C, TESIS "METODOLOGÍA PARA ESTIMAR LA GENERACIÓN DE OXIDOS DE NITRÓGENO Y APLICACIÓN DE TÉCNICAS PARA REDUCIR SUS EMISIONES EN CALENTADORES A FUEGO DIRECTO Y CALDERAS"; FACULTAD DE QUÍMICA; UNAM; (1994).

3)RAO C.S;"ENVIRONMENTAL POLLUTION CONTROL ENGINEERING"; JHON WILEY;EUA (1991). pag 31.

4)TURK.A;"ECOLOGÍA-CONTAMINACIÓN-MEDIO AMBIENTE"; INETRAMERICANA;MEXICO (1972). pag 87-102.

5)WARNER P.O;"ANALISIS DE LOS CONTAMINANTES DEL AIRE"; PARANINFO; ESPAÑA (1981). pag 117, 129.

6)SPEDDING D.T; "CONTAMINACIÓN ATMOSFERICA"; REVERTE; ESPAÑA (1981). pag 31-33, 48-53, 60-67, 78.

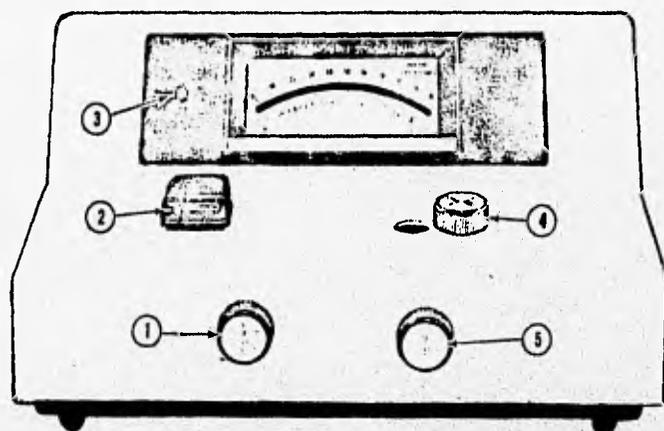
7)ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS,sec 11.vol 03,ATMOSPHERIC ANALYSIS.(1989)pag 80-92.

8)ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS,sec 11.vol 03,ATMOSPHERIC ANALYSIS.(1989)pag 183-185.

- 9) Analytical Chemistry. 1986, 58, 1537-1541.
- 10) Analytical Chemistry. 1980, 52, 307-311.
- 11) Analytical Chemistry. 1982, 54, 278-282.
- 12) Analytical Chemistry. 1990, 62, 2084-2087.
- 13) Analytical Chemistry. 1987, 59, 666-668.
- 14) ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, sec 11, vol 03, ATMOSPHERIC ANALYSIS, (1989) pag 28-31.
- 15) Analytical Chemistry. 1984, 56, 2964-2966.
- 16) ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, sec 11, vol 03, ATMOSPHERIC ANALYSIS, (1989) pag 198-202.
- 17) Analytical Chemistry. 1985, 57, 2552-2555.
- 18) Analytical Chemistry. 1986, 58, 3271-3273.
- 19) ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, sec 11, vol 03, ATMOSPHERIC ANALYSIS, (1989) pag 33-38.
- 20) ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, sec 11, vol 03, ATMOSPHERIC ANALYSIS, (1989) pag 72-75.

21)ANUAL BOOK OF ASTM STANDARDS,sec 11,vol 03,ATMOSPHERIC
ANALYSIS,(1989)pag 98-104.

ANEXO I: ESPECTROFOTOMETRO.



MARCA BAUSH & LOMB.

MODELO SPECTRONIC 20.

1) botón de encendido/control del cero

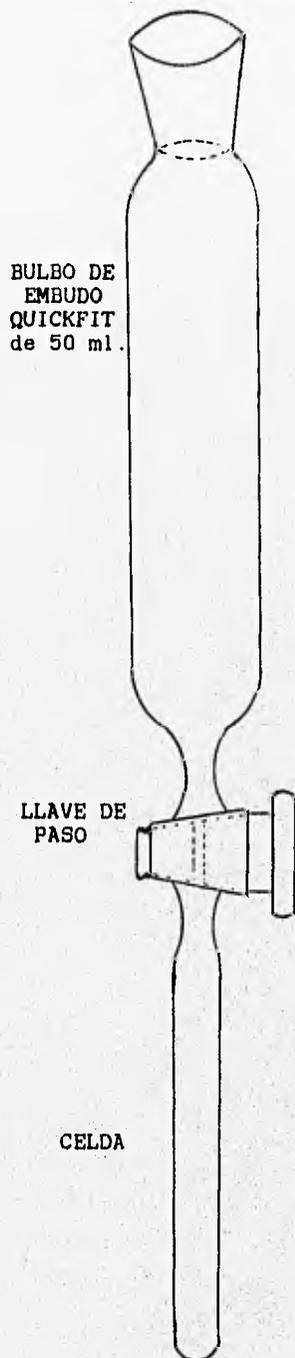
2) porta muestras

3) foco de encendido

4) control de longitud de onda

5) control de 100 % T

ANEXO II: CELDA MODIFICADA.



ANEXO III: COMPOSICIÓN DEL AIRE LIMPIO.

COMPONENTE	CONCENTRACIÓN (ppm)	RESIDENCIA
NITRÓGENO	78.09×10^4	CONTINUO
OXÍGENO	20.94×10^4	CONTINUO
ARGÓN	93×10^2	CONTINUO
DIOXIDO DE CARBONO	3.2×10^2	2-4 AÑOS
NEÓN	18	CONTINUO
HELIO *	5.2	2E6 AÑOS
KRIPTÓN	1.0	CONTINUO
XENÓN	8×10^{-2}	CONTINUO
MONÓXIDO DE CARBONO	1×10^{-3}	0.5 AÑOS
METANO	1.2	4-7 AÑOS
OXIDO NITROSO	25×10^{-3}	4 AÑOS
OXIDO NÍTRICO	6×10^{-2}	5 DÍAS
AMONIO	6×10^{-2}	7 DÍAS
SULFURO DE HIDRÓGENO	2×10^{-4}	2 DÍAS
DIOXIDO DE AZUFRE	2×10^{-4}	4 DÍAS
HIDRÓGENO	5×10^{-2}	-----
OZONO *	2×10^{-2}	60 DÍAS

* RESIDENCIA APROXIMADA.

Estos datos no son específicos, a pesar de son aceptados en Estados Unidos no se han aceptado universalmente.