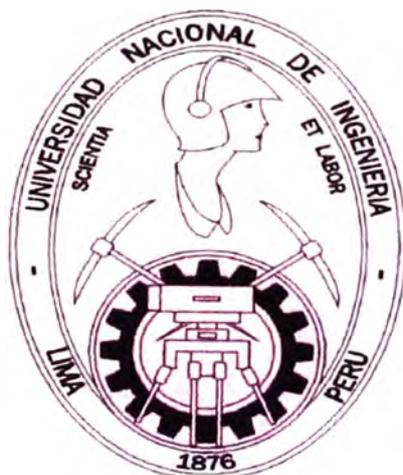


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



TESIS PARA OBTENER EL TITULO PROFESIONAL
DE LICENCIADA EN QUIMICA

TITULADA:

**“CALIBRACIÓN DE L MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-
HEXILRESORCINOL PARA EL ANÁLISIS DE ACROLEÍNA Y SU
APLICACIÓN A LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE UN MOTOR DIESEL”**

PRESENTADA POR:

ELIZABETH YNOCENTE CASTILLEJO

LIMA – PERU

2004

Dedicatoria

***A Dios por ser mi fortaleza
a mis padres por su amor y
confianza y a mis hermanos
por su invaluable apoyo.***

El presente trabajo de investigación fue realizado gracias al invaluable asesoramiento y supervisión del Ing. Luis Quispe Paredes, por lo cual, le agradezco toda su dedicación y confianza hacia mi persona.

Agradecimientos

Deseo expresar mi profundo agradecimiento al **Dr. Guillermo Lira Cacho**, Director del Instituto de Motores de Combustión Interna de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Nacional de Ingeniería, quien me ha dado todas las facilidades para desarrollar lo correspondiente a la generación y muestreo de los gases de combustión producidos por un motor diesel tipo Peter con que cuenta el laboratorio de Motores.

También deseo agradecer a la profesora Química, Patricia López, Jefe del Laboratorio N° 33 de la Facultad de Ciencias - UNI, por darme todas las facilidades y al Ingeniero Danny Hernán Zambrano y amigos por su constante apoyo y aliento durante la realización del trabajo de Tesis.

RESUMEN

La presente Tesis se ha desarrollado con un criterio eminentemente experimental, tratando de aportar conocimientos y metodologías que permitan la evaluación de la acroleína en el aire contaminado de las ciudades con alta densidad de circulación vehicular, como es el caso de la ciudad de Lima.

En el Perú no se ha realizado ningún estudio específico sobre la emisión y evaluación de acroleína en los gases de combustión de los vehículos motorizados.

Teniendo como referencia los efectos que ocasionan los aldehídos y otros agentes a la salud humana, la acroleína es uno de los aldehídos que tiene efectos mutagénicos y probablemente carcinogénicos, etc.

En este trabajo se ha considerado la evaluación de la acroleína y la técnica de muestreo de los gases de emisión producidos en la combustión interna de los motores diesel.

Se ha establecido un protocolo de análisis y un procedimiento de muestreo que puede aplicarse con mucha facilidad para la determinación de acroleína atmosférica lo cual constituye un aporte técnico y científico al estudio de la contaminación del aire en nuestro país.

Considero que la información que aporta la Tesis permitirá futuros trabajos sobre la contaminación por acroleína que podría estarse presentando en el aire de la ciudad de Lima y otras ciudades importantes del país.

ÍNDICE

	Pág.
GLOSARIO -----	01
INTRODUCCIÓN -----	03
OBJETIVOS -----	06
CAPÍTULO 1	
LA ACROLEÍNA Y SU IMPORTANCIA COMO AGENTE CONTAMINANTE	
1.1. Generalidades -----	07
1.2. Identidad y propiedades físicas y químicas de la acroleína	
1.2.1. Identidad -----	08
1.2.2. Propiedades físicas y químicas -----	09
1.3. Obtención industrial de la acroleína	
1.3.1. Oxidación directa del propileno -----	10
1.3.2. Condensación cruzada del acetaldehído con el formaldehído--	10
1.3.3. Deshidratación de la glicerina -----	11
1.4. Usos -----	11
1.5. Reacciones químicas de la acroleína	
1.5.1. Formación del ácido acrílico a partir de la acroleína -----	12
1.5.2. Obtención del dímero de la acroleína -----	13
1.5.3. Obtención del β -picolina a partir de la acroleína -----	14
1.5.4. Reacción de la acroleína con el reactivo de Tollens -----	14
1.6. Fuentes de exposición	
1.6.1. Fuentes naturales -----	15
1.6.2. Fuentes antropogénicas -----	15
1.7. Riesgos	
1.7.1. Incendio y explosión -----	15
1.7.2. Contaminación atmosférica -----	15

	Pág.
1.8. Efectos de la acroleína sobre la salud humana	
1.8.1. Efectos agudos en la salud -----	16
1.8.2. Efectos crónicos en la salud -----	17
1.9. Límites máximos permisibles -----	17

CAPÍTULO 2

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACROLEÍNA EN EL AIRE -----	18
2.1. Método cromatográfico -----	19
2.2. Método de absorción de radiación ultravioleta -----	19
2.3. Método polarográfico -----	19
2.4. Método colorimétrico del 4 – hexilresorcinol -----	20

CAPÍTULO 3

MÉTODO ANALÍTICO ADOPTADO

3.1. Descripción general del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol	
3.1.1. Reacción química -----	21
3.1.2. Aspectos generales y posible mecanismo de reacción del compuesto azul absorbente.	
3.1.2.1. Aspectos generales -----	22
3.1.2.2. Posible mecanismo de reacción -----	24

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Parámetros de estandarización del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol -----	27
4.1.1. Longitud de onda de máxima absorción λ_{\max} del compuesto absorbente -----	30
4.1.2. Intervalo de concentración donde el error relativo de concentración es mínimo $\left[\frac{\Delta C}{C}\right]$ -----	32

4.1.3. Estabilidad del compuesto azul absorbente	33
4.1.4. Carta de control de blancos	33
4.1.5. Límite de detección del método	35
4.1.6. Carta de control de las soluciones de acroleína y la evaluación de la reproducibilidad del método	35
4.1.7. Curva de calibración y ecuación de regresión	37
4.1.8. Absortividad molar del compuesto azul absorbente	37
4.2. Sistema de muestreo y estudio de la eficiencia de captación de la acroleína	
4.2.1. Descripción del sistema de muestreo	39
4.2.2. Eficiencia de captación de la acroleína	41
4.3. Aplicación del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol y el sistema de muestreo en la evaluación de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel.	
4.3.1. Lugar de ejecución	43
4.3.2. Cronograma de muestreo	47
4.3.3. Procedimiento de muestreo	48
4.3.4. Determinación de la concentración de la acroleína en los gases de combustión de un motor diesel	52
4.3.5. Relación entre la velocidad del motor diesel y la concentración de la acroleína	53
4.3.6. Interferencia del formaldehído en el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol	53

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Parámetros de estandarización del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol.	
5.1.1. Longitud de onda de máxima absorción λ_{max} del compuesto azul absorbente	55

5.1.2. Intervalo de concentración donde el error relativo de concentración es mínimo $\left[\frac{\Delta C}{C}\right]$ -----	81
5.1.3. Estabilidad del compuesto azul absorbente acroleína 4-hexilresorcinol -----	84
5.1.4. Carta de control de blancos -----	86
5.1.5. Límite de detección del método -----	90
5.1.6. Carta de control de las soluciones de acroleína y la evaluación de la reproducibilidad del método -----	92
5.1.7. Curva de calibración y ecuación de regresión -----	100
5.1.8. Absortividad molar del compuesto absorbente -----	104
5.2. Sistema de muestreo y estudio de la eficiencia de captación de la acroleína -----	106
5.3. Determinación de la concentración de la acroleína en los gases de combustión de un motor diesel -----	115
5.4. Relación entre la velocidad del motor diesel y la concentración de la acroleína -----	119
5.5. Interferencia del formaldehído en el método colorimétrico 4-hexilresorcinol -----	122
CAPÍTULO 6	
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES -----	136
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	137

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 : Propiedades físicas y químicas de la acroleína _____	09
Tabla 4.1: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación de la longitud de onda máxima del compuesto azul absorbente (acroleína y 4-hexilresorcinol) --	31
Tabla 4.2: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación del intervalo de concentración donde el error relativo de concentración es mínimo _____	32
Tabla 4.3: Preparación de los blancos para la determinación de la carta control -----	34
Tabla 4.4: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación de las cartas control y la evaluación de la reproducibilidad _____	36
Tabla 4.5: Conversión de unidades de concentración para las cuatro soluciones de acroleína ($\mu\text{g}/10,3\text{mL}$) _____	38
Tabla 4.6: Cronograma de muestreo _____	47
Tabla 4.7: Regímenes de funcionamiento utilizadas para recolectar los gases de combustión de un motor diesel Peter monocilíndrico -----	49
Tabla 4.8: Preparación de las soluciones de formaldehído _____	54
Tabla 5.1. : Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína ($3,0\mu\text{g}/10,3\text{ mL}$) _____	56
Tabla 5.2. : Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína ($5,0\mu\text{g}/10,3\text{ mL}$) -----	61
Tabla 5.3. : Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína ($10,0\mu\text{g}/10,3\text{ mL}$) -----	66
Tabla 5.4. : Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína ($20,0\mu\text{g}/10,3\text{ mL}$) _____	71
Tabla 5.5. : Valores de Absorbancia vs. longitud de onda de las cuatro soluciones de acroleína y el blanco de reactivo -----	76

	Pág.
Tabla 5.6 : Valores de absortancia vs. concentración para obtener la curva de Ringbom _____	82
Tabla 5.7 : Valores de absorbancia vs. tiempo de las soluciones de acroleína -----	84
Tabla 5.8 : Valores de absorbancia vs. mediciones de blancos -----	86
Tabla 5.9 : Valores de absorbancia vs. mediciones de blancos _____	88
Tabla 5.10 : Valores de absorbancia vs. número de mediciones (3,0µg de acroleína/10,3mL) -----	92
Tabla 5.11 : Valores de absorbancia vs. número de mediciones (5,0µg de acroleína/ 10,3mL) _____	94
Tabla 5.12 : Valores de absorbancia vs. número de mediciones (10,0µg de acroleína/ 10,3mL) -----	96
Tabla 5.13 : Valores de absorbancia vs. número de mediciones (20,0µg de acroleína/ 10,3mL) -----	98
Tabla 5.14 : Valores de absorbancia vs. concentración para obtener la curva de calibración _____	101
Tabla 5.15 : Valores de concentración (µg de acroleína/10,3mL) vs. absorbancia de las soluciones de acroleína para el cálculo del coeficiente de correlación (r) y la ecuación de regresión de la curva de calibración -----	103
Tabla 5.16 : Valores de concentración (mol/ L de acroleína), absorbancia y absortividad molar _____	104
Tabla 5.17 : Cuadro resumen de los resultados de las seis pruebas para la determinación de la eficiencia de captación de acroleína en el sistema de muestreo -----	114
Tabla 5.18 : Valores experimentales obtenidos de la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel—	118
Tabla 5.19 : Datos obtenidos de la velocidad del motor (rpm) y la concentración de la acroleína (ppm) -----	120
Tabla 5.20 : Valores de absorbancia vs. longitud de onda del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol -----	122

Tabla 5.21 : Valores de absorptividad molar para el sistema formaldehído-4-hexilresorcinol a 605nm ($\lambda_{máx}$) -----	128
Tabla 5.22: Valores de absorbancia vs. longitud de onda del sistema Formaldehído-4-hexilresorcinol -----	130

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 4.1 : Sistema de muestreo y estudio de la eficiencia de captación de la acroleína -----	40
Fig.4.2 : Banco Cussons con el motor diesel monocilíndrico Peter -----	44
Fig.4.3 : Tablero electrónico que representa un regulador de velocidad del motor -----	45
Fig.4.4 : Sistema de alimentación de aire y combustible -----	46
Fig.4.5 : Técnica para la toma de muestra -----	50
Fig.4.6 : Cámara de muestreo conectado al tren de muestreo -----	51
Fig.5.1 : Espectro de absorción de una solución de acroleína (3,0µg/10,3mL) -----	60
Fig.5.2 : Espectro de absorción de una solución de acroleína (5,0µg/10,3mL) -----	65
Fig.5.3 : Espectro de absorción de una solución de acroleína (10,0µg/10,3mL) -----	70
Fig.5.4 : Espectro de absorción de una solución de acroleína (20,0µg/10,3mL) -----	75
Fig.5.5 : Espectro de absorción de las 4 soluciones de acroleína y el blanco de reactivo -----	80
Fig.5.6 : Gráfica de Ringbom del compuesto azul absorbente (acroleína y el 4-hexilresorcinol) -----	83
Fig.5.7 : Estabilidad del compuesto azul absorbente (acroleína y el 4-hexilresorcinol) -----	85
Fig.5.8 : Carta control de blancos, primer grupo de mediciones -----	87
Fig.5.9 : Carta control de blancos, segundo grupo de mediciones -----	89
Fig.5.10 : Límite de identificación del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol -----	91
Fig.5.11: Carta control de una solución de acroleína (3,0µg/10,3mL) -----	93

Fig.5.12 :	Carta control de una solución de acroleína (5,0 μ g/10,3mL) —	95
Fig.5.13 :	Carta control de una solución de acroleína (10,0 μ g/10,3mL) —	97
Fig.5.14 :	Carta control de una solución de acroleína (20,0 μ g/10,3mL) —	99
Fig.5.15 :	Curva de calibración de una solución de acroleína a diferentes concentraciones —————	102
Fig.5.16 :	Relación entre la velocidad del motor vs. la concentración de la acroleína - - - - -	121
Fig.5.17:	Espectro de absorción del sistema formaldehído- 4-hexilresorcinol, para ver la posible interferencia ————	127
Fig.5.18 :	Espectro de absorción del sistema formaldehído y acroleína con el 4-hexilresorcinol - - - - -	135

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Pág.

Esquema 5.1:Primera prueba de la eficiencia de captación de acroleína —	108
Esquema 5.2:Segunda prueba de la eficiencia de captación de acroleína --	109
Esquema 5.3:Tercera prueba de la eficiencia de captación de acroleína —	110
Esquema 5.4:Cuarta prueba de la eficiencia de captación de acroleína —	111
Esquema 5.5:Quinta prueba de la eficiencia de captación de acroleína —	112
Esquema 5.6:Sexta prueba de la eficiencia de captación de acroleína -----	113

ANEXOS

	Pág.
Anexo I	
Técnicas de muestreo y métodos analíticos -----	141
Anexo II	
Reactivos, equipos e instrumentos y materiales de laboratorio -----	142
Anexo III	
Obtención de la curva de calibración por el método de regresión lineal —	146
Anexo IV	
Curva de Ringbom -----	148
Anexo V	
Procedimiento para expresar la concentración de acroleína en ppm -----	150
Anexo VI	
Características del parque automotor del departamento de Lima -----	152
Anexo VII	
Contaminación por el parque automotor -----	155
Anexo VIII	
El smog -----	161

GLOSARIO

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

Administración de Salud y Seguridad Laboral, adopta y hace cumplir las normas de salud y seguridad.

CGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

Conferencia Americana de Higienistas Industriales del gobierno. Recomienda los límites más altos de exposición (llamados TLV'S) a sustancias químicas en el lugar de trabajo.

DEP: Department of Environmental Protection.

Departamento de Protección Ambiental.

NFPA: National Fire Protection Association

Asociación Nacional de la Protección contra los Incendios.

EPA: Environmental Protection Agency

Agencia de Protección Ambiental.

NIOHS: National Institute for Occupational Health and Safety.

Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Laboral. Examina equipos, evalúa y aprueba los respiradores, realiza estudio sobre los peligros en el lugar de trabajo y propone Norma a OSHA.

Vesicante:

Los vesicantes son compuestos químicos altamente reactivos que se unen a proteínas, ADN y otros compuestos celulares causando cambios celulares inmediatamente después de la exposición.

Mutaciones:

Efectos que causan cambios en el código genético de la célula ADN

Carcinogenicidad:

Efectos que causan el desarrollo de cáncer en el epitelio, tejido que reviste la piel y los órganos internos del cuerpo.

Dermatitis:

Enfermedad inflamatoria de la piel en la que destacan: "eritema, exudación, formación de costras y descamación de las mismas". Es una erupción crónica muy pruriginosa.

Opresión torácica:

Se produce por la falta de oxígeno en el corazón debido generalmente a la obstrucción de las arterias coronarias.

Conjuntivitis:

Inflamación de la conjuntiva, que es la parte blanca que vemos del ojo.

Edema pulmonar:

Acumulación de líquido en los pulmones.

LDM:

Límite de detección del método

x_B :

Promedio de blancos

s :

Desviación estándar de blancos

N_e (Kw) :

Potencia entregada por el motor

RPM :

Revoluciones por minuto

F (N) :

Es la fuerza indicada por un dinamómetro

n (r.p.m.) :

Es la velocidad de rotación del motor

INTRODUCCIÓN

El parque automotor consiste de un conjunto amplio de vehículos propulsados por la combustión de hidrocarburos (ciclomotores, automóviles y camiones), por la que representan una fuente importante de contaminación del aire.

Las emisiones procedentes de los escapes de estos vehículos contienen, entre otros muchos compuestos el monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, que son liberados a la atmósfera en importantes cantidades y que son los principales componentes del "smog oxidante fotoquímico" [1], razón por la cuál las zonas urbanas pobladas, que tienen una alta densidad vehicular, son las que sufren la mayor contaminación de este tipo de smog.

Estudios realizados por instituciones oficiales desde la década de los sesenta atribuyen como principal fuente de contaminación del aire en la ciudad de Lima y Callao al parque automotor, el cual se ha incrementado bruscamente en los últimos años, sobre todo con unidades usadas que funcionan en condiciones mecánicas críticas, lo que ha permitido que a la fecha se cuente con un aproximado de 780 000 vehículos con una antigüedad promedio de 18 años.

De acuerdo al estudio de la calidad del aire en el área metropolitana de Lima y Callao, efectuado por el comité de Aire Limpio y la Dirección General de Salud Ambiental – DIGESA, se registró principalmente la presencia de partículas en suspensión (PM10), dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre [2].

Entre los contaminantes gaseosos producidos se encuentran los aldehídos que tienen una fuerte acción irritante sobre el tracto respiratorio y la mucosa en general, siendo uno de ellos, la **acroleína** [3], la cual desafortunadamente no ha recibido de los ambientalistas peruanos la atención que merece y hasta la fecha, no existe ningún estudio en el país en que haya considerado su evaluación y control.

El trabajo más completo sobre la contaminación atmosférica de la gran Lima se desarrolló durante el invierno de 1962 y verano de 1963 [14], en el se evaluaron, sólidos totales, índice de suciedad, sólidos orgánicos solubles en benceno, nitratos, cloruros, sulfatos, fosfatos, plomo, hierro, dióxido de azufre, hidrógeno sulfurado, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, amoniaco y ozono, no habiéndose considerado ni **aldehídos** en general ni **acroleína** en particular, tal vez por no disponer de una metodología apropiada para el muestreo y análisis de aquellos.

Las industrias y las centrales de energía que queman combustibles fósiles también son causa de notable contaminación por la acroleína, pero las emisiones de los motores de combustión interna hacen más crítico el problema, ya que se originan a nivel del suelo y no existen chimeneas de ventilación como ocurre para los gases residuales de las fuentes fijas de contaminación.

La oxidación incompleta de los combustibles y de los aceites lubricantes de los motores dan lugar a la formación de aldehídos y de ácidos orgánicos. Es probable que la contaminación de la atmósfera con aldehídos se deba más a los gases emitidos por el tubo de escape de los automóviles que a los productos residuales de las industrias.

La **acroleína** esta nombrada en la lista especial de sustancias peligrosas para la salud, consideradas por la Administración de Salud y Seguridad Laboral (OSHA), Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH), Departamento de Protección Ambiental (DEP), Asociación Nacional de la Protección contra los Incendios (NFPA) y Agencia de Protección Ambiental (EPA).

En el capítulo 1 de la Tesis se menciona, la importancia de la acroleína como agente contaminante, obtención y reacciones, usos, fuentes de exposición, así como los efectos sobre la salud humana y los límites máximos permisibles en el aire y en los centros laborales.

En el capítulo 2 se menciona, los métodos analíticos para la evaluación de la acroleína en el aire, describiéndose el procedimiento que se debe de seguir para obtener datos confiables y reproducibles en el análisis.

En el capítulo 3 se describe, el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol y el posible mecanismo de reacción del analito con el reactivo, para formar el compuesto absorbente.

En el capítulo 4 se desarrolla, la parte experimental de la Tesis, evaluando los parámetros de estandarización del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol.

Finalmente, en los capítulos 5 y 6 se mencionan, los resultados, discusión y conclusiones.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general de la presente Tesis es la determinación de la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel utilizando el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol.

Objetivos específicos

1. Estandarizar los principales parámetros del método colorimétrico adoptado tales como, la longitud de onda de máxima absorción, el intervalo de concentración donde el error relativo de concentración es mínimo, estabilidad del compuesto azul absorbente, carta de control de blancos, límite de identificación, reproducibilidad, prueba de linealidad de la curva de calibración y absortividad molar del compuesto azul absorbente.
2. Medir la eficiencia de captación de la acroleína en una solución absorbente colocada en un sistema de muestreo a diferentes flujos de aire.
3. Utilizar el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol en el sistema de muestreo y en la recolección de los gases de escape para la determinación de la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel.

CAPÍTULO 1

LA ACROLEÍNA Y SU IMPORTANCIA COMO AGENTE CONTAMINANTE

1.1. GENERALIDADES

La acroleína se utiliza como materia prima para la fabricación de muchos compuestos orgánicos, tales como plásticos, acrilatos, acabadores textiles, fibras sintéticas, etc. Al calentar a altas temperaturas los aceites y grasas que contienen glicerol se producen vapores de acroleína, como ocurre en las operaciones de reducción de las grasas y huesos de animales, así como, en la fabricación de jabón, ácidos grasos, estearina, etc. La población en general puede ser afectada por la acroleína al respirar el aire contaminado por los humos del material orgánico parcialmente quemados.

La acroleína es muy tóxica e irritante, y su alta presión de vapor puede producir rápidamente altas concentraciones en la atmósfera. Los vapores de la acroleína son capaces de producir lesiones del tracto respiratorio y los ojos; el contacto con la piel produce graves quemaduras. El riesgo de exposición de mayor peligrosidad es la inhalación, ya que está produce irritación de la nariz y garganta, opresión torácica, dificultad respiratoria, náusea y vómito. Los efectos bronco-pulmonares son muy graves, ya que aún la persona afectada se recupere de la exposición aguda, quedarán lesiones funcionales permanentes. Los experimentos realizados sobre animales han demostrado que la acroleína tiene una acción vesicante, destruyendo la mucosa del tracto respiratorio hasta inhibir totalmente la función respiratoria en un plazo de dos a ocho días.

A la fecha no se conoce ningún caso de intoxicación crónica, pero se ha visto que el contacto repetido con la piel puede causar dermatitis y sensibilización cutánea permanente.

Se han llevado a cabo investigaciones para dilucidar si el cáncer de pulmón, cuya relación con el hábito de fumar es indiscutible, pudiera deberse a la presencia de acroleína en el humo de tabaco, y si ciertas formas de cáncer del aparato digestivo, que se ha comprobado que están relacionadas con la ingestión de aceites comestibles quemados, están relacionados al contenido en acroleína por parte de tales aceites [3,4]. Estudios experimentales, unos publicados y otros no, que se han llevado a cabo en ratas, ratones y hámster, no han podido comprobar fehacientemente los efectos cancerígenos de la acroleína.

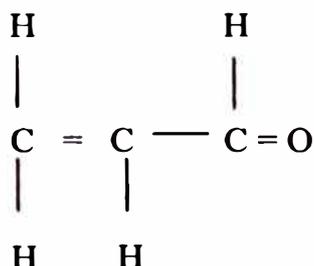
1.2. IDENTIDAD, PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA ACROLEÍNA

1.2.1. IDENTIDAD

Nombre Común: Acroleína

Formula Química: C_3H_4O

Estructura Química:



Número CAS : 8052 – 16 - 2

Sinónimos comunes: acraldehído; acrilaldehído; aldehído acrílico; alilaldehído; propenal; 2-propenal; prop -2- enal; prop-2-en-1-al.

Factor de conversión de concentración en el aire

1ppm de acroleína en aire = $2,29\text{mg}/\text{m}^3$, a 25°C y $101,3\text{KPa}$.

1mg de acroleína $/\text{m}^3$ de aire = $0,44\text{ppm}$ a 25°C y $101,3\text{kPa}$.

1.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

La acroleína es un líquido incoloro volátil, altamente inflamable y lacrimógeno a temperatura ambiente. Su olor es picante, sofocante y desagradable. Es altamente soluble en agua y en solventes orgánicos tales como, etanol y dietiléter. La extremada reactividad de la acroleína puede ser atribuida a la conjugación del grupo carbonilo y el grupo vinilo dentro de su estructura. La **Tabla 1.1**, muestra las principales propiedades físicas y químicas de la acroleína:

Tabla 1.1: Propiedades físicas y químicas de la acroleína

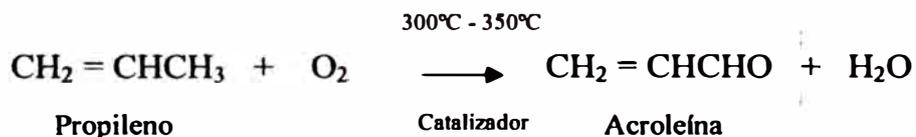
Color	incoloro
Formula molecular	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CHO}$
Peso molecular	56.062
Punto de Ebullición (101,3 KPa)	52,69 °C
Punto de Fusión	- 86,95 °C
Densidad (20°C)	0,8389 g/ml
Solubilidad en el agua (20°C)	206 g/L
Presión de Vapor (20°C)	29,3KPa(220 mmHg)
Temperatura de Ignición	235°C
Punto de inflamación	-26°C

1.3. OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE LA ACROLEÍNA

En la industria, la acroleína se obtiene de la siguiente manera:

1.3.1. OXIDACIÓN DIRECTA DEL PROPILENO [5]

En esta reacción se emplean varios catalizadores; uno de ellos es el óxido cuproso sobre un soporte inerte, otro es el selenito de plata reforzado con óxido cuproso y soportado en un material inerte. El primer catalizador es menos eficaz que el segundo, pero la menor estabilidad del selenio y su escasez en el mercado no lo hacen muy conveniente. Una forma porosa de alúmina fundida es un soporte adecuado para el óxido cuproso. El catalizador se prepara en forma de gránulos o de pequeñas pastillas y se introduce en la sección tubular de un intercambiador de calor colocado verticalmente. La oxidación es exotérmica y el calor que se disipa a través del tubo es utilizado para precalentar los gases de entrada. La principal reacción que ocurre en el convertidor puede representarse así:



1.3.2. CONDENSACIÓN CRUZADA DEL ACETALDEHÍDO CON EL FORMALDEHÍDO [5]

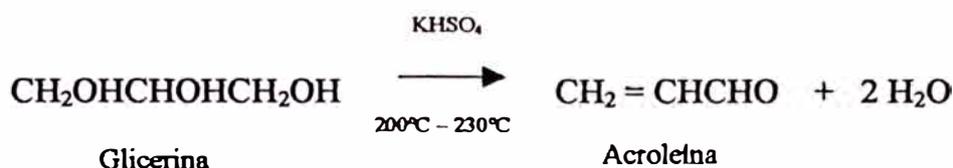
Esta reacción se efectúa en fase vapor:



Entre los catalizadores ordinarios usados en la reacción indicada se encuentran fosfato de litio sobre alúmina activada y el silicato de sodio sobre gel de sílice.

1.3.3. DESHIDRATACIÓN DE LA GLICERINA [6]

La acroleína puede prepararse mediante una reacción en la que la glicerina comercial, se calienta en presencia del sulfato ácido de potasio, tal como se indica en la siguiente ecuación:



La mayoría de las personas están familiarizado con el olor de la acroleína debido a que se desprende como producto de deshidratación de las grasas cuando se queman o se descomponen sobre una superficie caliente en los procesos domésticos de frituras, ya que las grasas son ésteres de glicerina.

1.4. USOS

El principal uso de la acroleína fue en la fabricación de metionina (año 1956) [5]. Este aminoácido sintético se agrega en los productos alimenticios para los pollos a razón de 500 g (ó menos) por tonelada. La metionina aumenta el rendimiento de la alimentación y acelera el crecimiento de los pollos. Se utiliza también en los alimentos comerciales para perros. Durante varios años se han hecho investigaciones para determinar si resulta económico reforzar con metionina los alimentos para los puercos y los rumiantes. Todo parece señalar que el empleo de la metionina en las fórmulas de alimentos para animales seguirá creciendo rápidamente.

Además, ha tenido aplicación como agente lacrimógeno, en la síntesis de colorantes y en la industria de los plásticos.

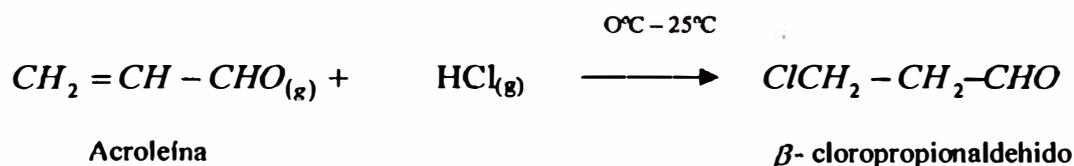
1.5. REACCIONES QUÍMICAS DE LA ACROLEÍNA

Entre las principales reacciones químicas de la acroleína se encuentran las siguientes:

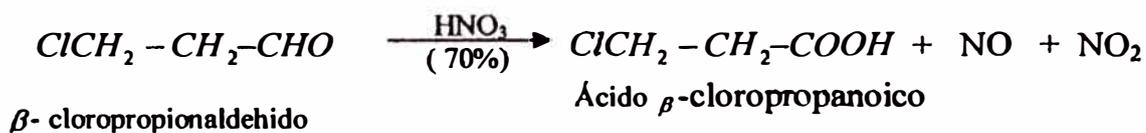
1.5.1. FORMACIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO A PARTIR DE LA ACROLEÍNA [7]

Este compuesto se obtiene a través de las siguientes etapas:

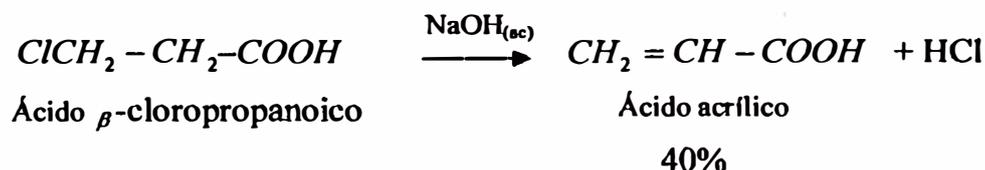
a) Conversión del β -cloro propionaldehído



b) Obtención del ácido β -cloro propanoico



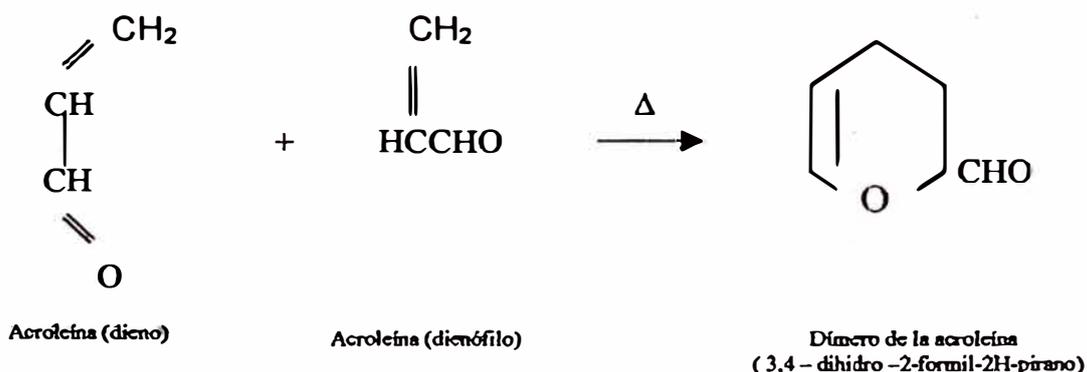
c) Regeneración del grupo vinílico y deshalogenación para obtener el ácido acrílico.



1.5.2. OBTENCIÓN DEL DÍMERO DE LA ACROLEÍNA [7]

Este compuesto se obtiene a partir de 2 moléculas de acroleína para formar el respectivo dímero, debido a que una molécula puede actuar como dieno y el otro como dienófilo en la reacción de Diels – Alder [8].

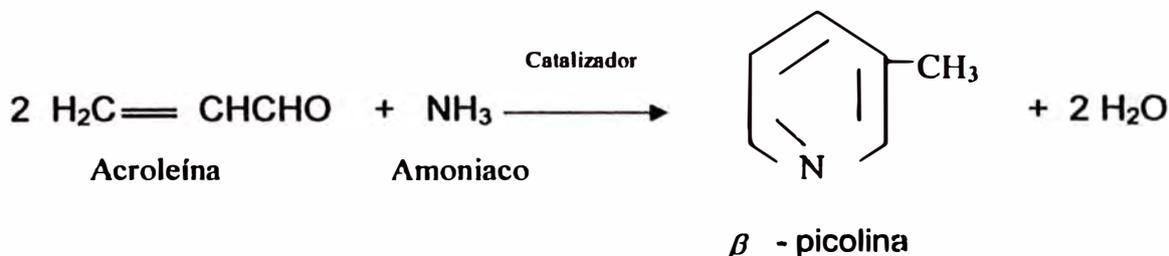
La velocidad de dimerización está en función a la temperatura y no está favorecida por los catalizadores. El dímero es un compuesto muy útil, pero su formación en el curso de otras reacciones puede ser perjudicial. Afortunadamente, la dimerización a la temperatura ordinaria es muy lenta y a temperaturas menores de 100°C carece de importancia. La siguiente reacción muestra la formación del dímero de la acroleína :



El dímero de la acroleína es un valioso producto de partida en la síntesis de compuestos empleados en el acabado de tejidos, en el tratamiento del papel y en la fabricación de productos químicos para el caucho y en la fabricación de plastificantes y resinas sintéticas.

1.5.3. OBTENCIÓN DEL β - PICOLINA A PARTIR DE LA ACROLEÍNA [7]

Este compuesto se obtiene a partir de la acroleína y el amoníaco en fase de vapor sobre un catalizador que actúa como deshidratante, obteniéndose un mayor rendimiento del producto β -picolina. La siguiente reacción muestra la formación del producto:

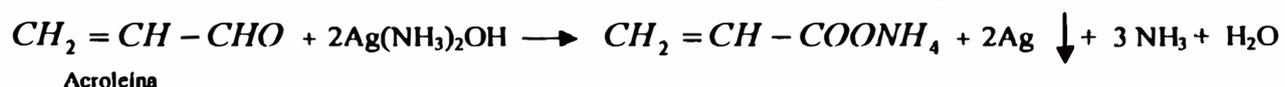


Este compuesto es una fuente importante de ácido nicotínico (suplemento vitamínico en la alimentación).

1.5.4. REACCIÓN DE LA ACROLEÍNA CON EL REACTIVO DE TOLLENS (ESPEJO DE PLATA) [8]

Una forma de identificar a los aldehídos tal como la acroleína en presencia de acetonas, es con agentes oxidantes suaves que son capaces de oxidar a los aldehídos pero no a las acetonas. Uno de estos reactivos se conoce como el reactivo de Tollens, una solución de nitrato de plata en hidróxido de amonio, cuya solución contiene al ión plata en forma de ión complejo $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, el cuál se reduce a plata metálica por acción de los aldehídos que se deposita en las paredes del recipiente, en forma de espejo de plata.

La acroleína, al reducir al complejo argento amoniacal a plata metálica, se oxida a una sal amónica carboxílica, liberándose amoníaco. La reacción involucrada es la siguiente:



El reactivo de Tollens no reacciona con los enlaces dobles carbono-carbono de la acroleína.

1.6. FUENTES DE EXPOSICIÓN

1.6.1. FUENTES NATURALES

La acroleína se produce en los siguientes procesos naturales:

- Cuando se quema la materia orgánica tal como árboles y otras plantas incluyendo al tabaco [35].
- En la descomposición de los frutos como el tomate y otros alimentos.

1.6.2. FUENTES ANTROPOGENICAS.-

La acroleína se produce principalmente en las siguientes actividades desarrolladas por el hombre:

- Cuando las industrias utilizan acroleína para producir otros productos químicos (obtención del ácido acrílico y sus ésteres, etc.).
- En la combustión de la gasolina y aceite en los automóviles (especialmente en los motores de combustión).
- En la desinfección de aguas industriales.

1.7. RIESGOS

1.7.1. INCENDIO Y EXPLOSIÓN

La acroleína es un producto altamente inflamable y sus vapores forman con el aire, mezclas explosivas. Debe manipularse con mucho cuidado para evitar un posible incendio. Cuando se manipule en contacto con el aire, debe hacerse lejos de todas las posibles fuentes de ignición .

1.7.2. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Los humos de escape de los motores de combustión interna contienen muchas y muy variadas clases de aldehídos, entre los que se encuentra la acroleína, particularmente cuando se trata de motores alimentados por gas – oil .

El humo del tabaco contiene cantidades considerables de acroleína, no solamente en las partículas sólidas del propio humo, sino también en mayor proporción en la fase gaseosa, en la que junto a otros aldehídos (acetaldehído, propionaldehído, formaldehído, etc) puede alcanzar una concentración en el intervalo de 50 150ppm, por lo que se considera que es el aldehído mas peligroso presente en el humo del tabaco [3].

1.8. EFFECTOS DE LA ACROLEÍNA SOBRE LA SALUD HUMANA

La acroleína esta en la lista especial de sustancias peligrosas para la salud, consideradas por **OSHA, ACGIH, DEP, NFPA y EPA.** [4]

1.8.1. EFFECTOS AGUDOS EN LA SALUD

Son de corta duración y ocurren inmediatamente después de haberse expuesto a la acroleína. Las causas pueden ser:

- Por Contacto: Conjuntivitis
 Quemadura severa en la piel y los ojos.
 Dermatitis alérgica

- Por inhalación: Rinitis
 Laringitis
 Bronquitis
 Edema pulmonar
 Náusea, mareo, dolor de cabeza y vómito
 Diarrea
 Postración
 Inconsciencia y en altas concentraciones la muerte.

1.8.2. EFECTOS CRÓNICOS EN LA SALUD

Los siguientes efectos crónicos a largo plazo, en la salud, pueden ocurrir en algún momento después de haberse expuesto a la acroleína y pueden durar meses o años.

- Peligro de contraer algún tipo de cáncer (en investigación)
- Posibles mutaciones por daño a los órganos reproductores de los seres humanos (en investigación)
- Alergia , resecaamiento y agrietamiento de la piel y daño permanente de los pulmones (en investigación).

1.9. LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES [4]

Los límites de exposición se han dado para los niveles del aire solamente. Cuando ocurre un contacto con la piel, el efecto es equivalente al de un exceso de exposición.

Concentración máxima permisible = 0,1ppm en aire

Los límites de exposición en el lugar de trabajo recomendados por la Administración de Salud y Seguridad Laboral (OSHA) y la Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH) son:

OSHA

Límite de exposición permitido, en el aire (PEL): 0,1ppm como un promedio durante un turno de trabajo de 8 horas y 0,3ppm como límite que no debe excederse durante cualquier período de trabajo (15 minutos)

Valor de Límite Umbral (TLV) = 0,1ppm ; 0,23mg/ m³ .

ACGIH

Límite recomendado de exposición en el aire: 0,1ppm como un promedio durante un turno de trabajo de 8 horas y 0,3ppm para exposiciones de corta duración

Valor de Límite Umbral (TLV): 0,3ppm ; 0,69mg/m³ .

CAPÍTULO 2

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACROLEÍNA EN EL AIRE (Ref. 9.)

Son tan numerosas las sustancias que puede contener la atmósfera contaminada y tan variables sus concentraciones en el curso del tiempo, que hacen que la determinación continua de su composición exacta, plantee siempre un problema difícil de resolver.

Aunque no siempre se dispone de métodos de análisis que convengan a las formas especiales y a las bajas concentraciones de muchos contaminantes, pueden recogerse muchos datos útiles sobre un gran número de impurezas con los métodos de análisis que suelen aplicarse a otros fines. La tarea consiste en reunir la mayor cantidad de datos posible acerca de la naturaleza de los contaminantes en el punto escogido para tomar la muestra.

En algunos casos la elección del método de análisis puede dar a confusión cuando no se tiene la información suficiente sobre el estado en que se encuentra el analito que va a examinarse. Cada método de análisis tiene sus limitaciones y está relacionada con la concentración del compuesto y con la presencia de sustancias perturbadoras o interferentes.

Los métodos analíticos que se van a comentar brevemente han sido desarrollados especialmente para el análisis de acroleína y se han recopilado de diferentes fuentes de información [7,10].

2.1. MÉTODO CROMATOGRÁFICO [7]

En general, en el método cromatográfico, la temperatura de ensayo es de 80° C y la cantidad de muestra que se inyecta a la columna es de aproximadamente 5µL.

El intervalo del flujo del gas transportados (He) es de 80 –100 mL/min.

El diámetro de la columna recomendada es ¼ pulgada y está empaquetada con Chromosorb W. Crushed GC-22 de malla 80 – 100 y contiene un detector FID.

Este método es una alternativa aceptable, pero produce picos ligeramente deformados en el punto más alto.

2.2. MÉTODO DE ABSORCIÓN DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV) [7]

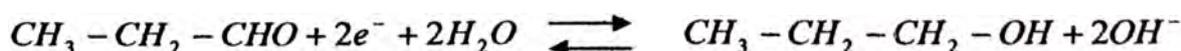
Este método tiene como objetivo la reacción de la acroleína con una solución etanólica de tiosemicarbazida y ácido clorhídrico, y se usa como una medida cuantitativa de la acroleína. El espectro de la acroleína en la región ultravioleta se caracteriza por una banda de absorción intensa (banda K) $\pi - \pi^*$ en la región de 215-250nm ($\epsilon_{n. \text{áx.}} = 10,000 - 20,000$) y una banda de absorción débil (banda R) $n - \pi^*$ en el intervalo 310 – 330nm, que no se define precisamente.

2.3. MÉTODO POLAROGRÁFICO [7,11]

Este método se basa en la determinación de dos ondas de reducción que presenta la acroleína sobre la gota de mercurio. La primera onda que aparece a un potencial $E_{1/2} = -1.04 \text{ V}$ con respecto al E.C.S, se debe a la reducción del doble enlace de la acroleína:



y la segunda onda que aparece a un potencial $E_{1/2} = -1.44 \text{ V}$ con respecto al E.C.S, se debe a la reducción del grupo carbonilo:



En soluciones muy ácidas, la segunda onda de reducción es bloqueada por la corriente residual y no aparece en el polarograma.

Las aplicaciones analíticas polarográficas sugieren que la acroleína sea determinada, usando sólo la primera onda, en presencia de formaldehído, acetaldehído, y propionaldehído. Una solución buffer de fosfato de litio con cloruro de litio 0.001M, es un electrolito adecuado para el análisis. El oxígeno debe ser removido de la solución con nitrógeno seco antes de iniciar el análisis, usándose como indicador rojo de metilo $2 \times 10^{-4} \%$ o verde de bromocresol $3 \times 10^{-5} \%$.

2.4. MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4 - HEXILRESORCINOL

La acroleína reacciona con el 4 - Hexilresorcinol en presencia del alcohol etílico, ácido tricloroacético y el cloruro de mercurio (II), formando un producto estable de color azul que absorbe radiación en el rango visible, a una longitud de onda máxima de 605nm, la cual es usada para la determinación cuantitativa de la acroleína .

El método analítico consiste en tomar un volumen determinado de muestra que contenga acroleína en tubos de ensayo con tapa rosca, donde se adiciona solución de 4-hexilresorcinol, cloruro de mercurio (II) , ácido tricloroacético. y finalmente se diluye con etanol al 96%. Los tubos de ensayo se agitan y se sumergen en un baño de agua o baño maría a 60° C, durante 15 minutos para desarrollar el color. Se prepara otro tubo con etanol al 96% como blanco de reactivo que debe ser leído en forma simultánea con la muestra examen para dar lectura a la absorbancia a una longitud de onda de 605nm en el espectrofotómetro Visible que utiliza una celda de vidrio de 1,0 cm de paso de luz.

INTERFERENCIAS

No existe interferencia de cantidades de dióxido de azufre (SO₂), dióxido de nitrógeno (NO₂), ozono (O₃) y la mayoría de los contaminantes orgánicos que ordinariamente están presentes en el aire. El color rojo producido por algunos otros aldehídos y materiales indeterminados, no interfieren en las medidas colorimétricas.

CAPÍTULO 3

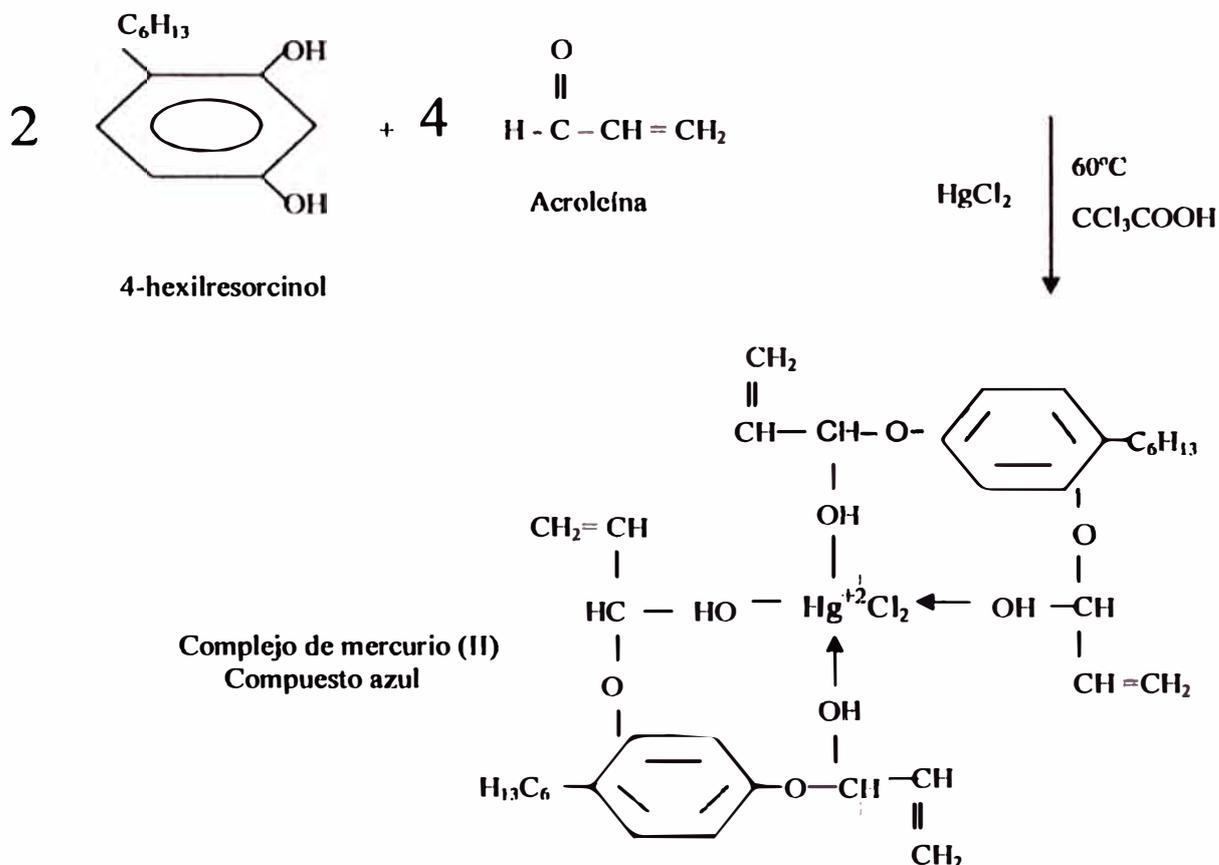
MÉTODO ANALÍTICO ADOPTADO

De todos los métodos analíticos descritos en el capítulo anterior se utilizó el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol debido a la facilidad y rapidez del método y por que en el laboratorio químico donde se realizó la parte experimental de la tesis (Laboratorio N° 33 de la Facultad de Ciencias de la UNI), se disponía de los reactivos, equipos y materiales necesarios para la determinación colorimétrica de la acroleína.

3.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL

3.1.1. REACCIÓN QUÍMICA

La reacción general propuesta es:



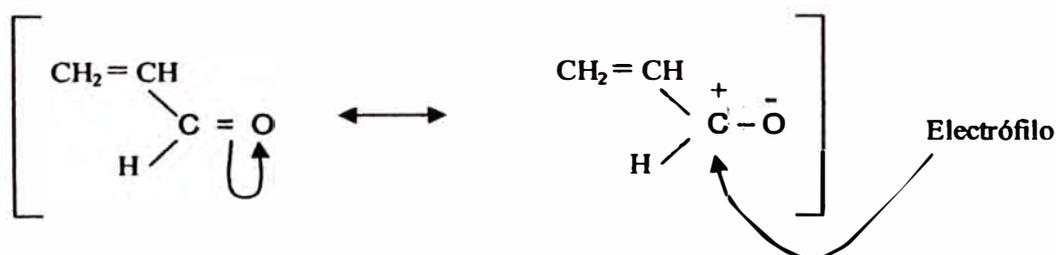
La banda de absorción puede ser debido a las transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ y $n - \pi^*$ presentes en los enlaces dobles C = C del analito.

3.1.2. ASPECTOS GENERALES Y POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN DEL COMPUESTO ABSORBENTE

3.1.2.1. ASPECTOS GENERALES

En el aldehído insaturado (acroleína), el oxígeno es más electronegativo que el carbono y por lo tanto, atrae los electrones π hacia su átomo. Esta atracción indica que el grupo carbonilo es un grupo polar. El oxígeno tiene una densidad de carga negativa y es nucleofílico mientras que el carbono tiene una densidad de carga positiva y es electrofílico. Los grupos electrofílicos pueden reaccionar sobre el oxígeno o también los grupos nucleofílicos pueden reaccionar sobre el átomo de carbono (electrofílico). Es lógico pensar que la reacción puede ser electrofílica o nucleofílica, dependiendo de la reacción en particular y muchas veces de las condiciones en la que esta se realice. En consecuencia, las reacciones del grupo carbonilo se considerarán como reacciones de adición nucleofílica. Se observa que tanto los enlaces dobles etilénicos como los enlaces dobles carbonílicos tienen enlaces π . Sin embargo, en los alquenos, el carbono es un nucleófilo, mientras que el carbono del grupo carbonilo es un electrófilo.

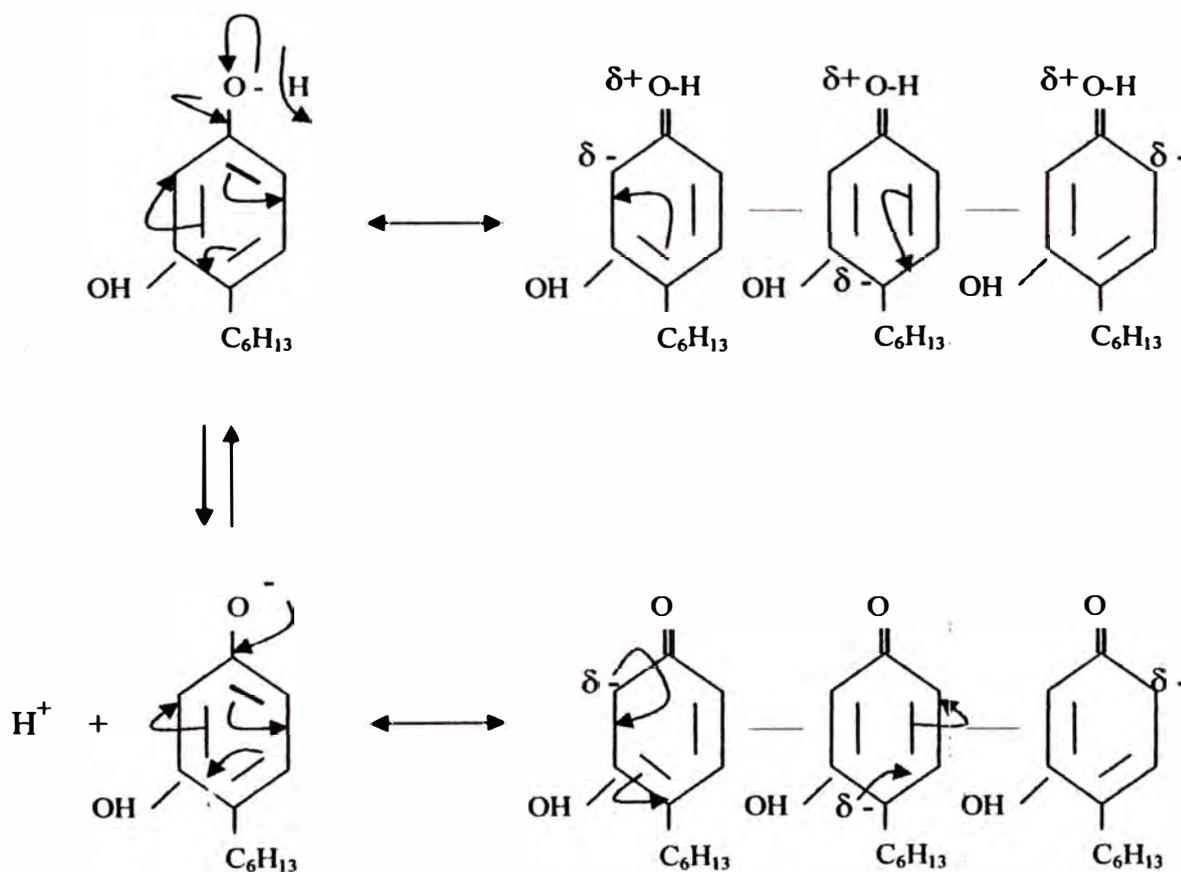
El grupo carbonilo de la acroleína debe representarse mediante dos formas contribuyentes o híbridos de resonancia:



Como la reacción del grupo carbonilo se considera reacción de adición nucleofílica, probablemente ocurre la adición nucleofílica del 4-hexilresorcinol en el carbono electrofílico seguido de la migración de un protón al oxígeno del carbonilo.

El 4-hexilresorcinol es un derivado del fenol que posee dos átomos de oxígeno nucleofílicos. El enlace C - O del 4-hexilresorcinol presenta un carácter de enlace doble parcial debido a la resonancia en el anillo aromático por lo que se hace más difícil la ruptura de este enlace. Esto facilita la ionización del grupo -OH. En este caso mientras más estable sea el anión respecto al compuesto no ionizado, menor será la energía de ionización y, por lo tanto mayor será la constante de ionización.

La posible ionización del 4-hexilresorcinol es una reacción de equilibrio. Ambas formas se pueden representar más apropiadamente como híbridos de resonancia cuyas fórmulas son las siguientes:

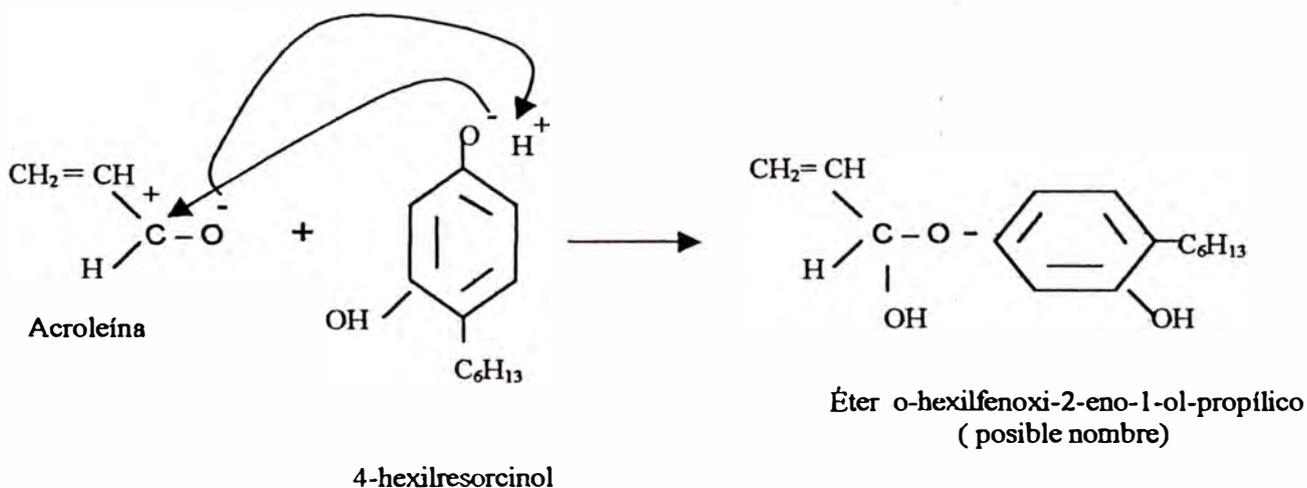


Por lo expuesto anteriormente, el ion está más estabilizado por resonancia que el compuesto no ionizado.

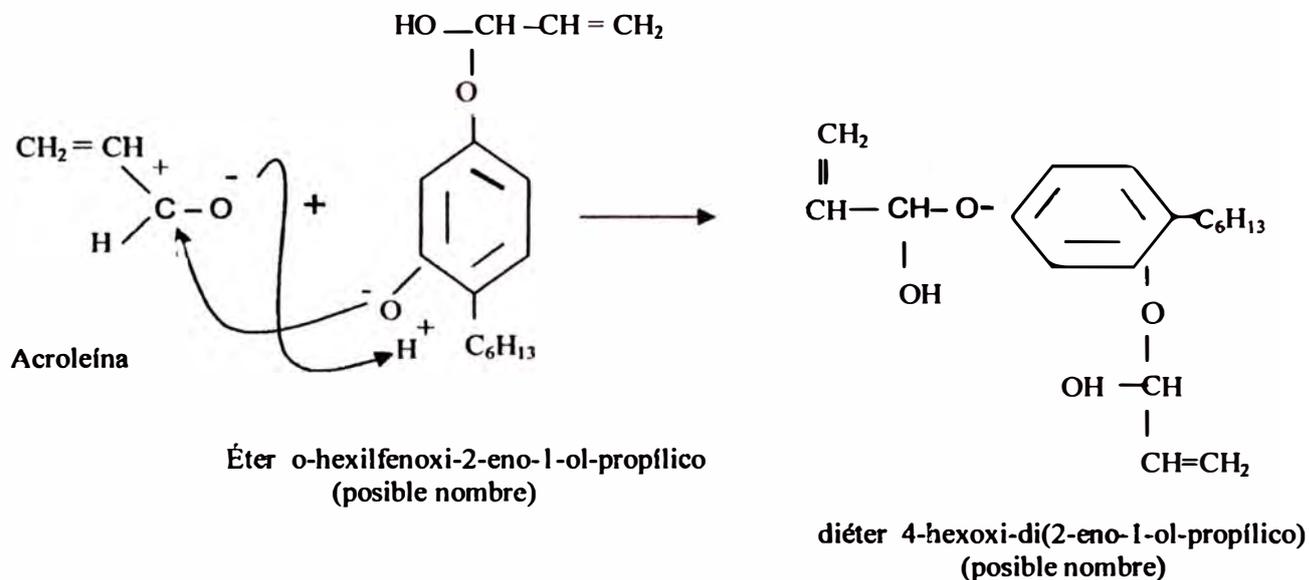
3.1.2.2. POSIBLE MECANISMO DE REACCIÓN

El compuesto absorbente en la región visible, es producto de la reacción de la acroleína con el 4-hexilresorcinol, se propone un posible mecanismo de reacción siguiendo las etapas siguientes:

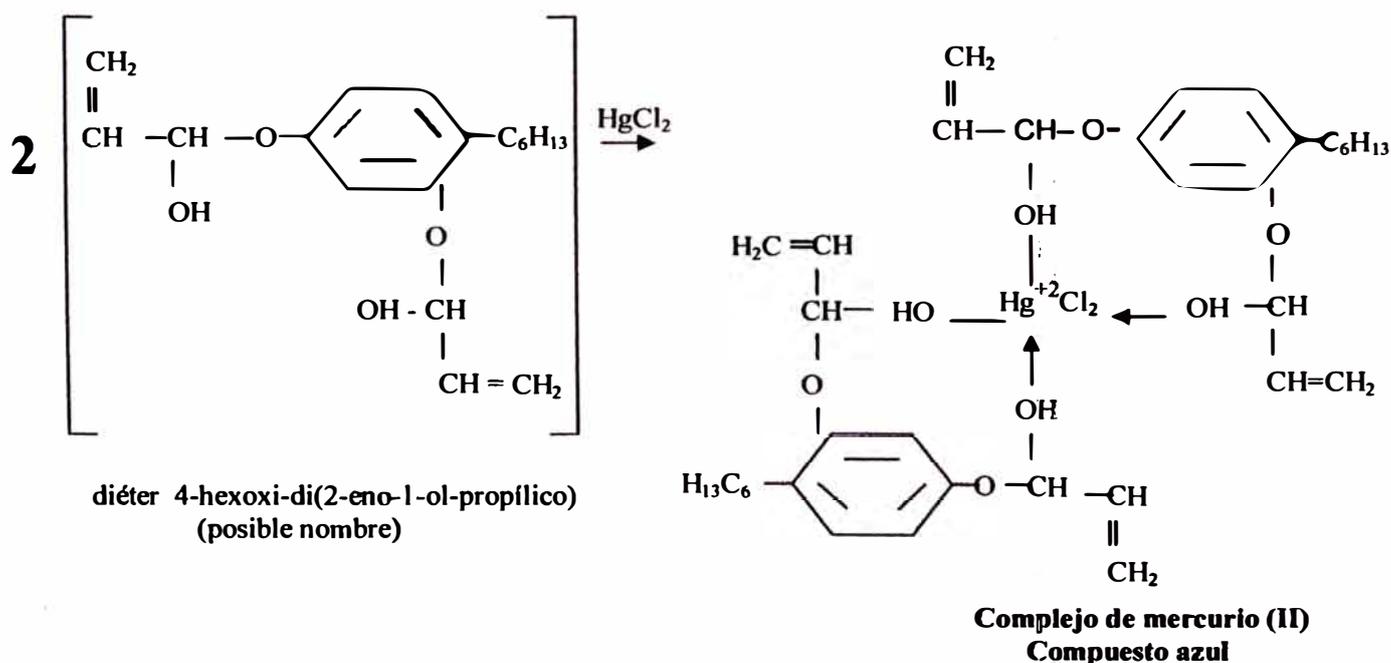
Primera Etapa: el 4-hexilresorcinol (nucleófilo) ataca al carbono (electrófilo) del grupo carbonilo de la acroleína, seguido de la migración de un protón al oxígeno del grupo carbonilo:



Segunda etapa: La reacción se vuelve a repetir utilizando una segunda molécula de acroleína, la cual reacciona con el segundo grupo oxhidrilo que se encuentra en el producto formado en la primera etapa. En este paso se obtiene el siguiente compuesto:



Tercera etapa: Finalmente es probable que debido a la presencia del cloruro de mercurio (II) se forme el siguiente compuesto absorbente en la región visible del espectro. Se propone la siguiente estructura química:



PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL

La estandarización del método analítico adoptado consiste en la evaluación de los siguientes parámetros:

- Longitud de onda de máxima absorción (λ_{max}) del compuesto azul absorbente.
- Intervalo de concentración donde el Error Relativo de concentración es mínimo $\left[\frac{\Delta C}{C} \right]$.
- Estabilidad del compuesto azul absorbente.
- Carta de control de blancos.
- Límite de detección del método.
- Carta de control de las soluciones de acroleína y evaluación de la reproducibilidad del método.
- Curva de calibración y ecuación de regresión.
- Absortividad Molar del compuesto azul absorbente.

Para desarrollar la parte experimental de los parámetros indicados anteriormente se tiene que disponer de los siguientes equipos, materiales y reactivos:

Equipos:

- Equipo de muestreo : la unidad de muestreo para el método de recolección por burbujeo consiste de dos burbujeadores tipo EPA de vidrio poroso y una bomba de aire adecuado para conseguir el flujo de 40L/h.
- Termómetro (0ª C – 100ºC).
- Rotámetro (10 – 100L/h).
- Cronómetro.
- Espectrofotómetro visible, con dos celdas de vidrio de 1cm de paso de luz.
- Balanza analítica.
- Equipo de baño maría.

Materiales:

- Tubos de ensayo con tapa rosca de 16 x 150cm
- Micro bureta de 2mL
- Pipetas volumétricas de 1,2,3,4,5 y 10mL clase A.
- Pipeta graduada de 10mL
- Probeta de 50 y 100mL
- Matraz erlenmeyer de 250mL
- Conexiones laterales de vidrio
- Corcho de jebe
- Bombillas
- Pinza con nuez y soporte universal
- Baguetas
- Vasos de 100mL
- Espátula

Reactivos:

- Agua destilada
- Etanol al 96%
- Solución de cloruro de mercurio (grado analítico), saturada (100g/10mL de agua).
- Solución de 4-hexilresorcinol (5g/5,5mL de etanol).
- Solución patrón de acroleína (p.a) disponible comercialmente (1000mg/L).
- Solución estándar de acroleína (1,0 mg/mL de solución).
- Solución estándar de acroleína (10,0 $\mu\text{g/mL}$ de solución).

4.1.1. LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ABSORCIÓN (λ_{max}) DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE

La determinación de este parámetro consiste en seleccionar una longitud de onda a la cual el 4-hexilresorcinol (responsable del color) no absorba o absorba muy poco. La longitud de onda es normalmente una, donde la diferencia entre las absorbancias del compuesto absorbente y el 4-hexilresorcinol sea máxima.

La longitud de onda de máxima absorción del compuesto absorbente, se determina a partir de los espectros de absorción de cuatro soluciones de acroleína cuyas concentraciones están en el intervalo de 3,0 a 20,0 μg de acroleína que están contenidas en un volumen final de 10,3mL, éstas son obtenidas a través del siguiente procedimiento:

- Pipetear volúmenes de 0,3; 0,5; 1,0 y 2,0mL, a partir de una solución estándar de acroleína (10 μg /mL de solución), y colocar en tubos de ensayo con tapa rosca de 16 x 150cm y luego diluir con etanol al 96% hasta obtener un volumen de 5mL. Utilizar un tubo de ensayo adicional con 5mL de etanol al 96% para ser usado como blanco que contendrá todos los reactivos, excepto el analito en estudio.
- Añadir a cada tubo de ensayo, incluyendo el blanco, 0,1mL de solución de 4-hexilresorcinol, 0,2mL de solución de cloruro de mercurio (II) y 5mL de solución de ácido tricloroacético hasta obtener un volumen final de 10,3mL.
- Mezclar uniformemente los tubos y calentar en baño maría a 60°C, durante 15 minutos para la obtención del color y luego, dejarlos enfriar.
- Después de 15 minutos de reposo, cada solución contenida en una celda de vidrio de 1cm es sometida a un barrido de longitud de onda en el intervalo de 500 a 650nm, con un incremento de 1nm en 1nm, para obtener las absorbancias respectivas.

A continuación se presenta la Tabla 4.1 donde se resume la preparación de las soluciones de acroleína:

Tabla 4.1: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación de la longitud de onda máxima del compuesto azul absorbente

Volumen (mL) (solución de 10µg de acroleína /mL)	Etanol 96% (mL)	Solución 4-hexilresorcinol (mL)	Solución cloruro de mercurio (II) (mL)	Ácido tricloroacético (mL)	Concentración (µg/10,3mL)
0,0	5	0,1	0,2	5,0	0,0
0,3	4,7	0,1	0,2	5,0	3,0
0,5	4,5	0,1	0,2	5,0	5,0
1,0	4,0	0,1	0,2	5,0	10,0
2,0	3,0	0,1	0,2	5,0	20,0

4.1.2. INTERVALO DE CONCENTRACIÓN DONDE EL ERROR RELATIVO DE CONCENTRACIÓN ES MÍNIMO $\left[\frac{\Delta C}{C} \right]$ [12]

Para poder determinar el intervalo de concentración donde el error relativo es mínimo, se utiliza una gráfica de Ringbom (%absortancia vs. log C).

Para obtener la curva de Ringbom se prepara soluciones de acroleína cuyas concentraciones están en el intervalo de 0,1 a 8,0µg de acroleína que están contenidas en un volumen final de 10,3mL. Dichas soluciones fueron preparadas tal como se muestran en la tabla 4.2, las cuales fueron sometidas según el procedimiento descrito en el ítem 4.1.1. A continuación, se mide la Transmitancia(%T) de cada solución contenida en una celda vidrio de 1cm con respecto al blanco a una longitud de onda de absorción máxima de 605nm (λ_{max}).

Tabla 4.2: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación del intervalo de mínimo error relativo de concentración.

Solución de 10µg de acroleína /mL . (mL)	Etanol 96% (mL)	Solución 4-hexilresorcinol (mL)	Solución cloruro de mercurio (II) (mL)	Ácido tricloroacético (mL)	Concentración µg/10,3mL
0,1	4,9	0,1	0,2	5,0	1,0
0,2	4,8	0,1	0,2	5,0	2,0
0,3	4,7	0,1	0,2	5,0	3,0
0,4	4,6	0,1	0,2	5,0	4,0
0,5	4,5	0,1	0,2	5,0	5,0
1,0	4,0	0,1	0,2	5,0	10,0
2,0	3,0	0,1	0,2	5,0	20,0
3,0	2,0	0,1	0,2	5,0	30,0
5,0	0,0	0,1	0,2	5,0	50,0

4.1.3. ESTABILIDAD DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE

El estudio de este parámetro es determinar el tiempo de estabilidad del compuesto azul absorbente el cual es necesario conocer cuando se desee repetir medidas de absorbancia. La estabilidad es muy conveniente de forma que no sea necesario realizar el análisis en un tiempo prefijado.

El tiempo de estabilidad del compuesto azul absorbente se determina a partir de soluciones de acroleína cuyas concentraciones 3,0; 5,0; 10,0 y 20,0 μ g de acroleína /10,3mL, fueron obtenidas según la Tabla 4.1, las cuales fueron sometidas según el procedimiento descrito en el ítem 4.1.1, luego se mide la absorbancia vs. el tiempo, de cada solución contenidas en una celda de vidrio de 1cm durante 200minutos (3h, 20min), posterior a la formación del compuesto azul absorbente.

4.1.4. CARTA DE CONTROL DE BLANCOS

Una forma de medir la posible contaminación de los reactivos y solventes, es mediante una muestra considerada como blanco que contiene todos los componentes de la disolución, excepto el analito en estudio. Para poder tener un control de las absorbancias obtenidas de los blancos se construye una gráfica de absorbancia vs. mediciones de blancos, que se denomina carta de control de blancos.

Para determinar la carta de control de blancos se preparan dos grupos de 10 soluciones cada una que contengan todos los componentes de la disolución, excepto el analito (acroleína) en estudio, cada solución fue obtenida como se indica en la tabla 4.3, las cuales fueron sometidas según el procedimiento descrito en el ítem 4.1.1. Cada blanco fue leído con respecto al etanol al 96% a 605nm y con una celda de vidrio de 1,0 cm de espesor.

Tabla 4.3: Preparación de los blancos para la determinación de la carta control

Solución de 10 μ g de acroleína /mL . (mL)	Etanol 96% (mL)	Solución 4-hexilresorcinol (mL)	Solución cloruro de mercurio (II) (mL)	Ácido tricloroacético (mL)	Concentración μ g/10,3mL
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0
0,0	5,0	0,1	0,2	5,0	0,0

Otro parámetro importante que se desarrolla en este capítulo es el límite de detección del método, el cual será determinado usando la carta de control de blancos.

4.1.5. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO

En términos generales, se puede describir el límite de detección de un analito como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento significativamente diferente de la señal de una muestra "blanco". Una definición que se utiliza comúnmente en la bibliografía de la química analítica es que el límite de detección es la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, x_B , más dos veces la desviación estándar, s . Recientes recomendaciones de organismos públicos (particularmente estadounidenses) sugieren que el criterio debería de ser:

$$\text{LDM} = x_B + s$$

Será determinada usando la carta de control de blancos.

4.1.6. CARTA DE CONTROL DE LAS SOLUCIONES DE ACROLEÍNA Y LA EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

La reproducibilidad del valor de la absorbancia de una concentración de acroleína se realiza en diferentes días asegurando de esta manera una desviación estándar de los valores obtenidos. Con los datos obtenidos de la absorbancia y las mediciones de la solución se construye la gráfica de absorbancia vs. número de mediciones, la cual nos indica los límites respecto al valor promedio de la absorbancia.

El procedimiento consiste en preparar soluciones de acroleína de concentración 3,0; 5,0; 10,0; y 20,0 μg de acroleína /10,3mL de solución, los que fueron obtenidos como se indica en la **Tabla 4.4**, las cuales fueron sometidas al procedimiento analítico descrito en el ítem 4.1.1. Cada solución fue leída contra el blanco de reactivo a 605nm usando una celda de vidrio de 1,0 cm de paso de luz.

Tabla 4.4: Preparación de las soluciones de acroleína para la determinación de las cartas control y la evaluación de la reproducibilidad.

Solución de 10 μ g de acroleína /mL (mL)	Etanol 96% (mL)	Solución 4-hexilresorcinol (mL)	Solución cloruro de mercurio (II) (mL)	Ácido tricloroacético (mL)	Concentración μ g/10,3mL
0,3	4,7	0,1	0,2	5,0	3,0
0,5	4,5	0,1	0,2	5,0	5,0
1,0	4,0	0,1	0,2	5,0	10,0
2,0	3,0	0,1	0,2	5,0	20,0

4.1.7. CURVA DE CALIBRACIÓN Y ECUACIÓN DE REGRESIÓN

Una relación lineal entre la concentración y la absorbancia simplifica el procedimiento de calibración, así como también los cálculos en los análisis y además, da la seguridad de que las condiciones de los análisis que se han establecido son satisfactorias.

Para obtener la curva de calibración se prepararon soluciones de acroleína cuyas concentraciones fueron de 3,0; 5,0; 10,0 y 20,0 μ g de acroleína/10,3mL de solución, las cuales fueron preparadas como se indican en la **Tabla 4.4**. Cada una de las soluciones fueron leídas con respecto al blanco de reactivos a una longitud de onda de 605nm.

4.1.8. ABSORTIVIDAD MOLAR DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE

La determinación de la absorptividad molar del compuesto azul absorbente radica en la importancia de poder decidir qué tan absorbente puede ser el compuesto coloreado o qué tan sensible puede ser el método estudiado. Una absorptividad molar $>1\ 000\ \text{mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{cm}^{-1}$, puede considerarse apropiada para obtener resultados cuantitativos confiables.

Para el estudio de este parámetro se utilizan las soluciones de acroleína cuyas concentraciones fueron de 3,0; 5,0; 10,0 y 20,0 μ g de acroleína/10,3mL de solución, las cuales fueron preparadas como se indican en la **Tabla 4.4**, y los respectivos valores de absorbancia.

Los valores de la concentración del analito se expresan en μ g de acroleína /mL y/o mol de acroleína /L, para las cuatro soluciones de acroleína tal como se indica en la **Tabla 4.5**,

Tabla 4.5: Conversión de unidades de concentración para las cuatro soluciones de acroleína (μg de acroleína/10,3mL).

Concentración (μg de acroleína/10,3mL)	Concentración (μg de acroleína/mL) C_i	Concentración (mol/ L de acroleína)
3,0	0,291	5,19
5,0	0,485	8,65
10,0	0,971	17,00
20,0	1,942	35,00

para realizar la conversión de unidades se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{mol/L de acroleína} = (C_i \text{ ug/mL}) \times (10^3 \text{ mL/L}) \times (1 \text{ g}/10^6) \times (1 \text{ mol}/56,06 \text{ g})$$

donde C_i es la concentración de cada solución y el valor 56.06 es el peso molecular de la acroleína.

4.2. SISTEMA DE MUESTREO Y ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE CAPTACIÓN DE LA ACROLEÍNA

Después de haber estudiado los parámetros de estandarización del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol, se informa acerca del sistema de muestreo utilizado y de su eficiencia de captación para la determinación de la acroleína. En primer lugar se describe el sistema de muestreo y luego la determinación de su eficiencia de captación.

4.2.1. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE MUESTREO

En la **Fig. 4.1** se observa el sistema de muestreo compuesto de dos burbujeadores de gases tipo EPA de vidrio poroso colocados en serie y contienen una solución captadora, un rotámetro que mide un flujo de aire de 40L/h, y una bomba de succión adecuada . La bomba debe protegerse de la condensación de agua y de la succión de la solución captadora con una trampa de fibra de vidrio insertada entre la salida del brazo del burbujeador y la bomba.

La mayor importancia que debe tener un sistema de muestreo es su eficiencia de captación de la sustancia que se desea analizar.

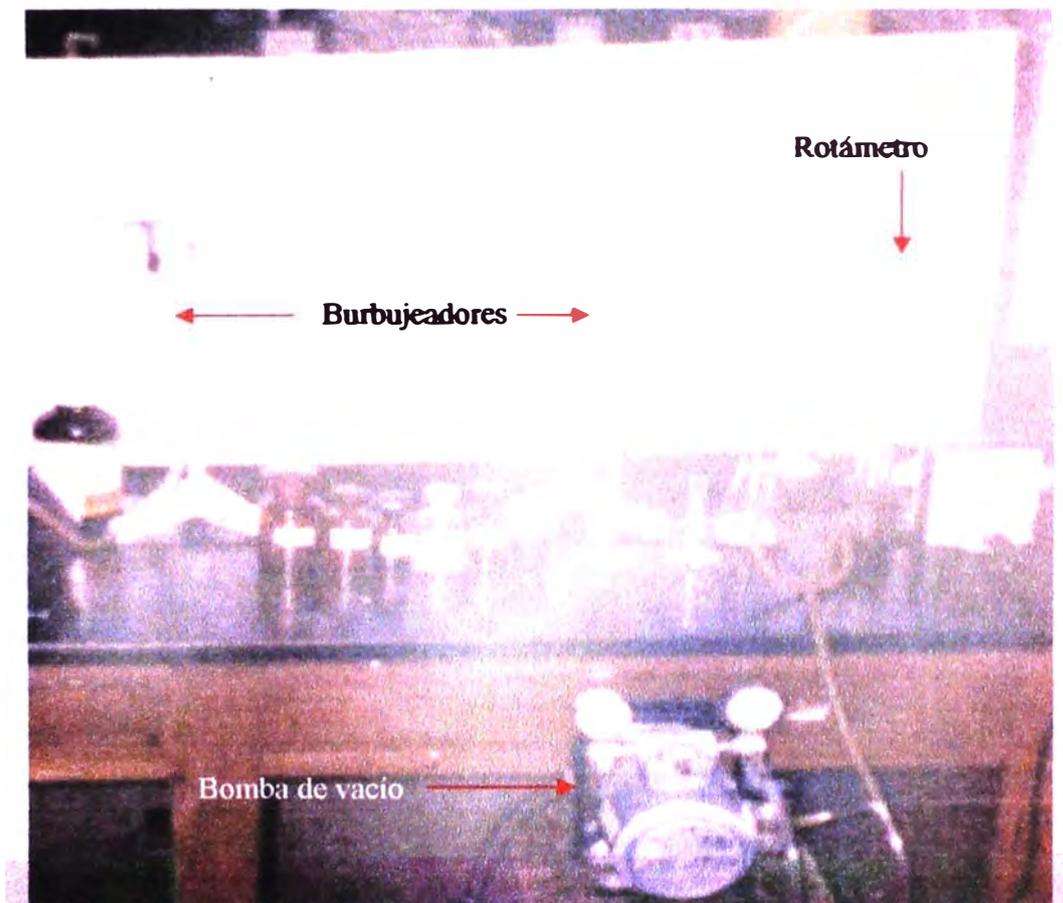


Fig.4.1: Sistema de muestreo y estudio de la eficiencia de captación de la acroleína.

4.2.2. EFICIENCIA DE CAPTACIÓN DE LA ACROLEÍNA

La eficiencia depende principalmente de la solubilidad del analito en el medio colector (agua, alcohol, etc.), de la velocidad de la reacción del analito con el medio colector (oxidación, reducción, formación de complejos, adición, etc), y de la capacidad y selectividad de absorción del analito por el medio colector. También depende de las características del dispositivo colector (filtro, burbujeador, bolsa de confinamiento, cartucho con absorbente, etc).

La eficiencia de captación del sistema de muestreo fue calculada utilizando una solución de acroleína de concentración conocida (solución generadora), cuyos vapores son captados por una solución absorbente (solución de captación), compuesta de alcohol etílico al 96%, cloruro mercuríco (II), ácido tricloroacético y 4-hexilresorcinol, contenidas en los burbujeadores de gases tipo EPA.

El procedimiento es el siguiente:

- Se dispone de un arreglo del sistema de muestreo tal como se observa en la **Fig. 4.1**.
- Se adiciona volúmenes iguales de la solución de captación en los dos frascos burbujeadores de gases tipo EPA conectados en serie.
- Se adiciona un volumen específico de la solución generadora (solución de acroleína de concentración conocida) en un tercer frasco por ser el que provee los vapores de acroleína que serán captados por los frascos burbujeadores.
- Se verificó la ausencia de fugas de aire en el sistema, sellando las conexiones con teflón para su seguridad.
- Se hizo funcionar la bomba de succión, graduando el ingreso del flujo de aire mediante un rotámetro, controlándose de está forma el burbujeo en los frascos burbujeadores.
- Después de 1 hora de burbujeo se procedió a desconectar el sistema de muestreo. Luego, se midieron los volúmenes de las soluciones de los frascos burbujeadores colectores y el frasco generador.

Utilizando el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol, se determina la cantidad de acroleína que fue captada por la solución absorbente y la cantidad de acroleína remanente en la solución generadora. Se procede como sigue:

- Debido a que la solución captadora contiene todos los reactivos para absorber a la acroleína, se debe proceder como se indica en el ítem 4.1.1, se adiciona un volumen determinado de cada solución contenida en los frascos burbujeadores en tubos de ensayos diferentes. Luego, mezclar uniformemente los tubos y calentar en baño maría a 60° C, durante 15 minutos para desarrollar el color.
- Después de 15 minutos de reposo cada solución contenida en una celda de vidrio es leída a 605nm contra el blanco de reactivo.
- Para el caso de la solución generadora que contenía inicialmente una cantidad de acroleína conocida, se procede como se indica en el ítem 4.1.1, para determinar la cantidad de acroleína remanente.

En cada una de las pruebas de captación para la determinación de la eficiencia del sistema de muestreo se utilizó las dos soluciones siguientes:

Solución Generadora:

25mL de una solución estándar de acroleína de 10 ug/mL y 25mL de etanol al 96%.

Solución de Captación :

25mL de etanol al 96% , 0,5mL de solución 4-hexilresorcinol (5g /5,5ml de etanol al 96%), 1,0mL de solución de cloruro mercúrico (II) al 3% y 25mL de ácido tricloroacético saturado (100g/10mL de agua).

4.3. APLICACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL Y EL SISTEMA DE MUESTREO EN LA EVALUACIÓN DE ACROLEÍNA EN LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE UN MOTOR DIESEL

4.3.1. LUGAR DE EJECUCIÓN

La recolección de los gases de combustión se realizó en el banco de prueba Cussons, con el motor diesel monocilíndrico Peter (Fig. 4.2), que se encuentra en el Instituto de motores de combustión interna de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Nacional de Ingeniería, el cual presenta las siguientes características:

a) Especificaciones técnicas:

Diámetro (Nominal)	87.3mm
Potencia y Velocidad	
	3.00 Kw - 1000 RPM
	4.00 Kw - 1200 RPM
	4.57 Kw - 1500 RPM
	4.94 Kw - 1650 RPM
	5.49 Kw - 1800 RPM
	6.00 Kw - 2000 RPM
Presión de Inyección de Combustible	210 bar
Combustible	Petróleo Diesel -2 de alto grado de destilación NORMA BS 2868 1957 clase A

Kw : Potencia efectiva (potencia que entrega el motor por el eje de salida)
RPM : Pun'º muerto superior (cuando llega a su máximo desplazamiento)

b) Generador eléctrico de corriente continua

Amperaje = 33,3A

Voltaje = 240V

Velocidad = 3 000rpm

En la parte posterior de la Fig.4.2, se observa el motor de color celeste y en la parte anterior se observa el generador eléctrico (de color celeste). Se observa

también el dinamómetro (de color rojo) que sirve para medir la fuerza del motor y el tubo de los gases de escape que se encuentra delante del operador.

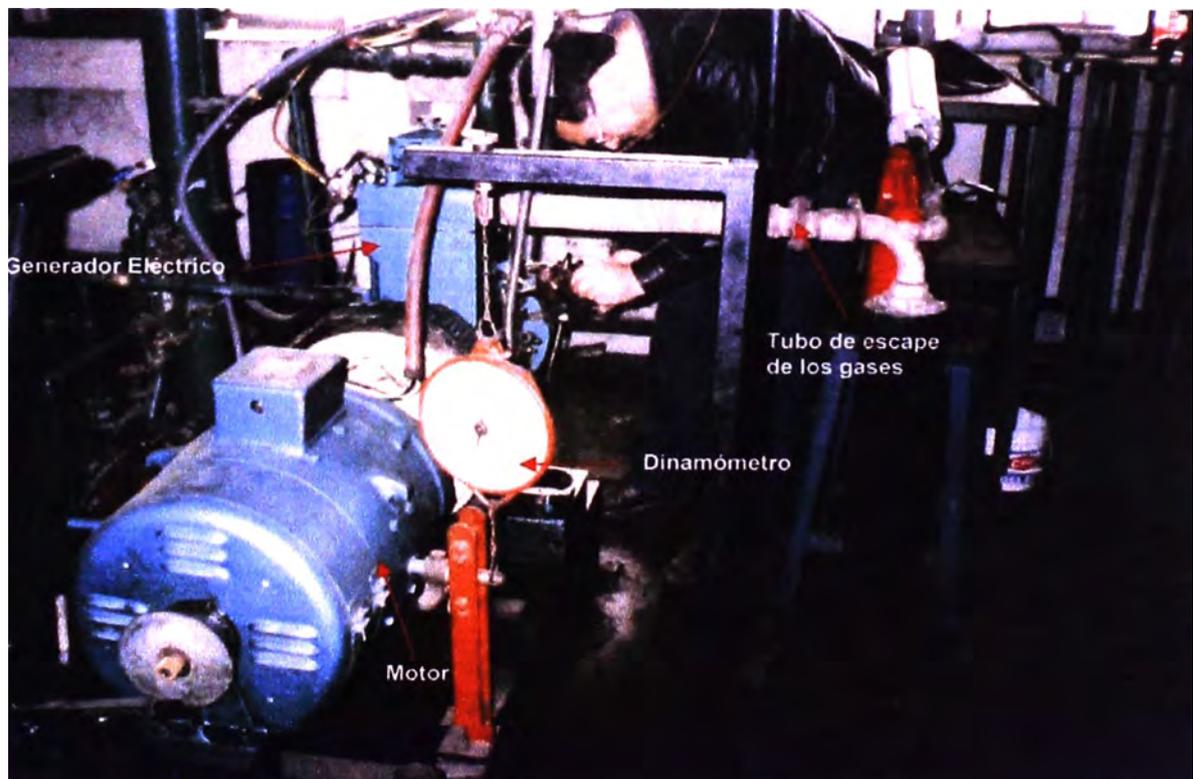


Fig.4.2: Banco Cussons con el motor diesel Monocilindro Peter.

c) Tablero Electrónico para el control del generador eléctrico (Fig. 4.3)



Fig.4.3: Tablero electrónico que presenta un regulador de velocidad del motor

d) Sistema de alimentación del aire (con control de flujo de aire)

Utiliza medidor de flujo laminar viscoso. (Alcock Viscous Flow Air Meter (1977))

e) Sistema de Alimentación de combustible,

Que presenta un control de flujo de combustible, para lo cual se usó el procedimiento de vasos comunicantes. (Fig. 4.4)

En la Fig. 4.4 se puede distinguir el sistema de alimentación de aire (de color celeste) en la parte superior del manómetro diferencial inclinado y además un manómetro en U al lado izquierdo del mismo. En la parte superior de la pared se observa el tanque de combustible y debajo de él se muestra las tuberías del sistema de alimentación de combustible.

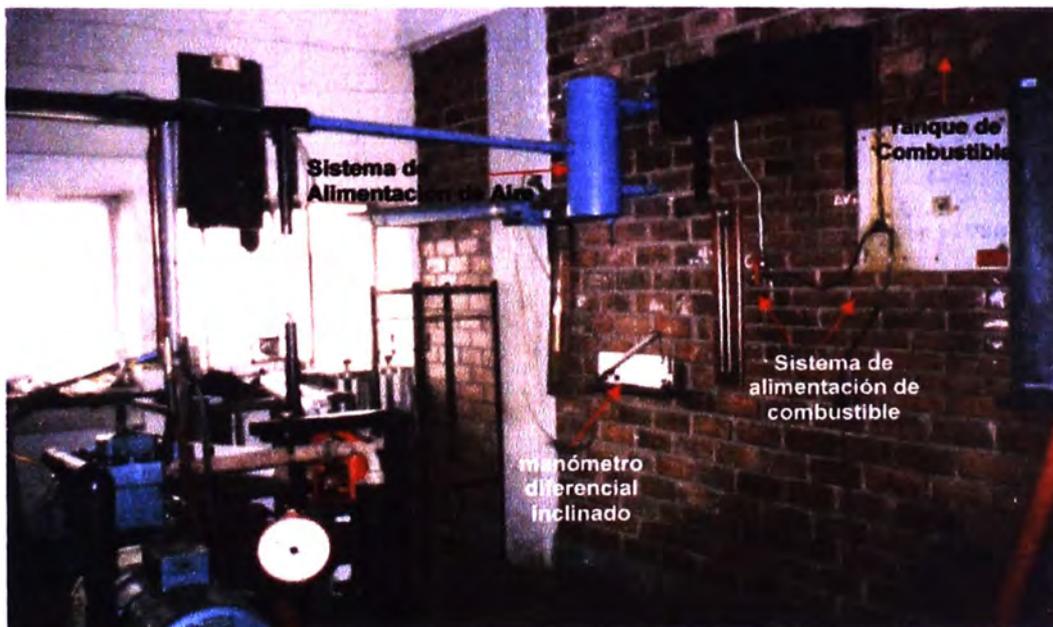


Fig.4.4: Sistema de alimentación de aire y combustible

4.3.2. CRONOGRAMA DE MUESTREO:

La recolección de los gases de combustión de un motor diesel se realizó según el cronograma indicado en la **Tabla 4.6**.

Se desarrolló un trabajo en equipo tratando siempre de que las muestras sean las más representativas. Este estudio se realizó con el apoyo del Instituto de Motores de combustión interna de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Electrónica de la UNI.

Tabla 4.6. Cronograma de Muestreo

Muestras	Fecha	Horas de muestreo	Lugar
1	15/06/02	1 hora	Banco de Prueba
2	22/06/02	1 hora	Banco de Prueba
3	10/08/02	1 hora	Banco de Prueba
4	18/09/02	1 hora	Banco de Prueba
5	24/09/02	1 hora	Banco de Prueba
6	25/09/02	1 hora	Banco de Prueba
7	25/09/02	1 hora	Banco de Prueba
8	27/09/02	1 hora	Banco de Prueba
9	27/09/02	1 hora	Banco de Prueba

4.3.3. PROCEDIMIENTO DE MUESTREO

Para recolectar los gases de combustión de un motor diesel monocilíndrico (**Fig. 4.5**) y obtener muestras representativas se realizaron los siguientes pasos:

- Verificar que la cámara de muestreo (60L de capacidad) que se utiliza para recolectar la muestra no se contamine. Para tal efecto, se llena la cámara con nitrógeno (gas inerte) por 24 horas. Luego, la cámara se conecta al tren de muestreo para captar los posibles contaminantes.
- Armar un filtro que retenga las partículas y el hollín que transportan los gases. El filtro consiste de un tubo de PVC con dos salidas en los extremos en cuyo interior contiene fibra de vidrio.
- Poner en funcionamiento el motor a los regímenes de funcionamiento (**Tabla 4.7**) que se desea muestrear.
- Conectar a la tubería uno de los extremos del tubo de PVC (que no tiene la llave de seguridad) y el otro extremo a la cámara de muestreo.
- Luego de cumplir con el tiempo de muestreo de 1 hora, se procede a cerrar la llave de seguridad para evitar la pérdida de la muestra recolectada.
- Una vez recolectadas las muestras, inmediatamente se trasladan al laboratorio donde se realiza el análisis químico para determinar la cantidad del analito en estudio.

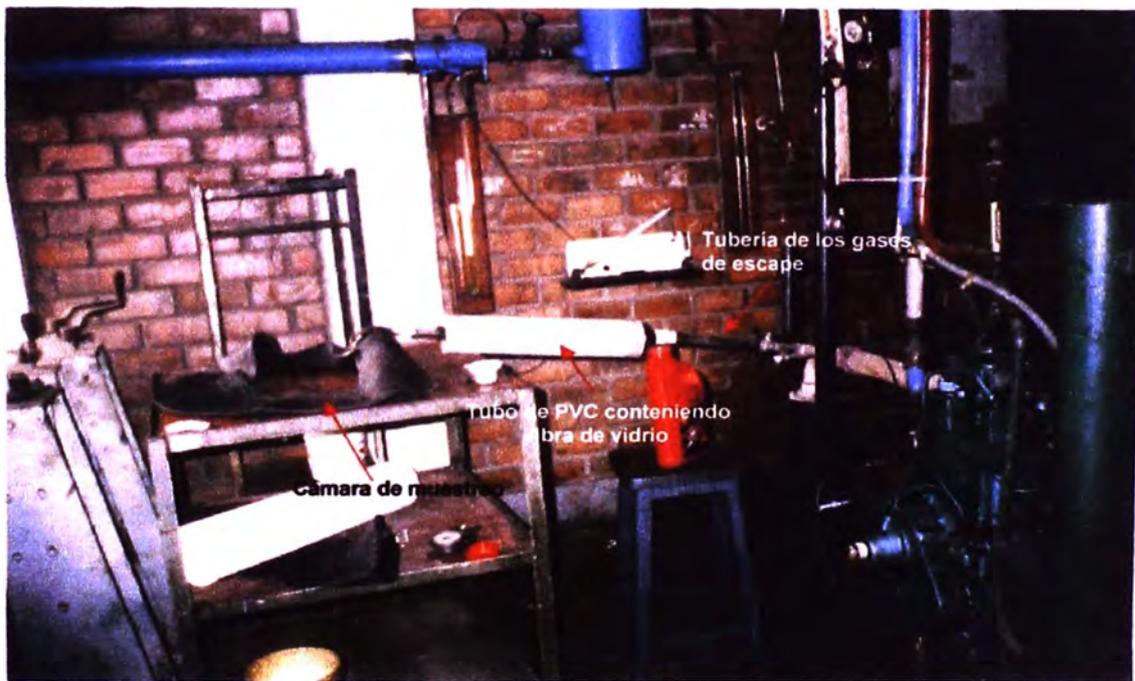


Fig.4.5: Técnica para la toma de muestra

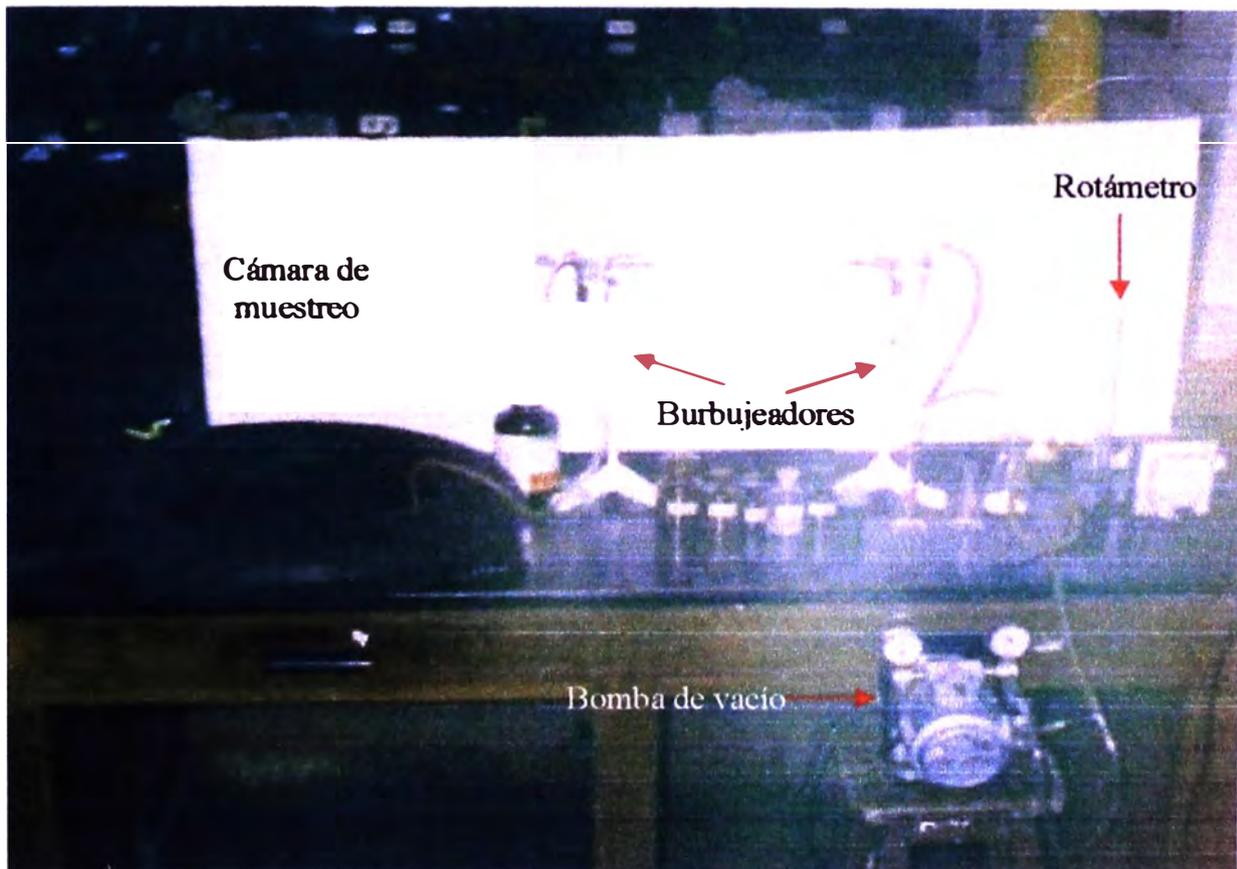


Fig. 4.6. Cámara de muestreo conectado al tren de muestreo

Tabla 4.7: Regímenes de funcionamiento que fueron utilizados para recolectar los gases de combustión de un motor diesel Peter monocilíndrico.

Nº	Fecha	n (r.p.m.)	F (N)	Ne (KW)
1	22/06/02	2000	41	2,662
2	25/09/02	2000	45	2,921
3	27/09/02	1200	26	1,013
4	24/09/02	1200	26,5	1,032
5	10/08/02	1200	32	1,246
6	15/06/02	1200	77	2,999
7	25/09/02	600	15	0,292
8	27/09/02	600	25	0,487

F (N): es la fuerza indicada por el dinamómetro.

n (r.p.m.): es la velocidad de rotación del motor.

Ne (Kw): potencia entregada por el motor.

4.3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ACROLEÍNA EN LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE UN MOTOR DIESEL

Como se indicó en el ítem anterior las muestras recolectadas inmediatamente se trasladan al laboratorio donde se realiza el análisis químico para determinar la cantidad de acroleína usando el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol, para el cual se sigue los siguientes pasos:

- La cámara de muestreo que contiene la muestra se conecta al tren de muestreo tal como se puede observar en la **Fig. 4.6**. Una vez conectado se abre la llave de seguridad que se encuentra en la cámara y paralelamente se pone en funcionamiento la bomba de succión a 40L/h.
- Se deja que el tren de muestreo burbujee durante 1 hora.
- Luego, se procede a desconectar el sistema de muestreo. Los burbujeadores colectores que contienen el analito en estudio son analizados por separado usando el método colorimétrico del 4-hexilresorcinol.

La representación esquemática para determinar la concentración de acroleína se indicará en el capítulo 5, ítem 5.2.

4.3.5. RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD DEL MOTOR DIESEL Y LA CONCENTRACIÓN DE LA ACROLEÍNA.

La emisión de aldehídos disminuye al aumentar la velocidad del motor debido a que la temperatura crece y la pulverización y la combustión mejoran [33,34]. Sin embargo, es necesario indicar que al aumentar la velocidad, la duración del período de retraso expresado en grados de giro del cigüeñal aumenta y el período destinado a la combustión en unidades de tiempo disminuye.

4.3.6. INTERFERENCIA DEL FORMALDEHÍDO EN EL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL

Debido a que en los gases de escape de la combustión interna de los motores diesel, además de generar acroleína también se produce formaldehído. Es posible evaluar la interferencia de este último en las determinaciones de acroleína en los gases de combustión por el método colorimétrico.

Para realizar este estudio se procedió de la siguiente manera:

- Pipetear volúmenes de 2,5 y 1,0mL a partir de una solución estándar de 10 μ g de formaldehído/mL y 100 μ g de formaldehído/mL respectivamente; colocar en tubos de ensayo con tapa rosca de 16x150cm y luego diluir con etanol al 96% hasta obtener un volumen de 5mL. Utilizar un tubo de prueba adicional con 5mL de etanol al 96% para ser usado como blanco.
- Añadir a cada tubo de ensayo, incluido el blanco, 0,1mL de solución de 4-hexilresorcinol, 0,2mL de solución de cloruro de mercurio (II) y 5mL de solución de ácido tricloroacético.
- Mezclar uniformemente los tubos y calentar en baño maría 60° C, durante 15 minutos para el desarrollo del color y luego dejarlos enfriar.
- Después de 15 minutos de reposo, cada solución contenida en una celda de vidrio de 1cm es sometida a un barrido de longitud de onda en el intervalo de 500 a 700nm, con un incremento de 1nm en 1nm, hasta obtener las absorbancias con respecto al blanco de reactivo.

En la **Tabla 4.8**, se resume el procedimiento seguido para la determinación de la interferencia del formaldehído al método colorimétrico.

Tabla 4.8: Preparación de las soluciones de formaldehído

Volumen (mL) (solución de 10µg de formaldehído/mL)	Volumen (mL) (solución de 100µg de formaldehído/mL)	Etanol al 96% (mL)	Solución 4-hexilresorcinol (mL)	Solución cloruro de mercurio (II) (mL)	Ácido tricloroacético (mL)	Concentración (µg/mL)
2,5	-	2,5	0,1	0,2	5,0	2,5
-	1,0	4,0	0,1	0,2	5,0	10,0

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. PARÁMETROS DE ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL

5.1.1.1. LONGITUD DE ONDA DE MÁXIMA ABSORCIÓN (λ_{max}) DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE

Los valores de absorbancia vs. longitud de onda obtenidos para cada solución se indican en las **Tablas: 5.1., 5.2, 5.3 y 5.4**, mientras que los espectros de absorción se presentan en las **Figs. 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4**.

En la **Tabla 5.5 y Fig. 5.5**, se indica los valores de absorbancia vs. longitud de onda y los espectros de absorción, respectivamente, de las cuatro soluciones examen y el blanco adicional para apreciar la variación de la longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}). Cada espectro de absorción presenta una longitud de onda máxima (λ_{max}) cuyo promedio es 605nm, la cual será utilizada para la obtención de la absorbancia de cada una de las muestras y para la evaluación de los otros parámetros de estandarización del método analítico.

Tabla 5.1: Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína (3ug/10,3mL)

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
500	0,010
501	0,010
502	0,011
503	0,011
504	0,011
505	0,012
506	0,012
507	0,012
508	0,012
509	0,013
510	0,013
511	0,013
512	0,014
513	0,014
514	0,014
515	0,015
516	0,015
517	0,015
518	0,015
519	0,016
520	0,016
521	0,016
522	0,017
523	0,017
524	0,017
525	0,018
526	0,018
527	0,018
528	0,019
529	0,019
530	0,020
531	0,021
532	0,021
533	0,022
534	0,022
535	0,023
536	0,024
537	0,025
538	0,026
539	0,027
540	0,028
541	0,029

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
542	0,030
543	0,031
544	0,032
545	0,033
546	0,035
547	0,036
548	0,037
549	0,038
550	0,040
551	0,041
552	0,042
553	0,043
554	0,045
555	0,046
556	0,048
557	0,049
558	0,050
559	0,053
560	0,054
561	0,055
562	0,056
563	0,058
564	0,059
565	0,060
566	0,061
567	0,063
568	0,064
569	0,066
570	0,068
571	0,069
572	0,071
573	0,073
574	0,075
575	0,078
576	0,081
577	0,083
578	0,086
579	0,090
580	0,093
581	0,096
582	0,100
583	0,104
584	0,109
585	0,113
586	0,117

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
587	0,122
588	0,127
589	0,132
590	0,137
591	0,141
592	0,146
593	0,151
594	0,155
595	0,160
596	0,164
597	0,168
598	0,171
599	0,174
600	0,177
601	0,179
602	0,181
603	0,182
604	0,183
605	0,183
606	0,182
607	0,181
608	0,180
609	0,177
610	0,174
611	0,171
612	0,167
613	0,162
614	0,157
615	0,152
616	0,146
617	0,140
618	0,134
619	0,127
620	0,121
621	0,114
622	0,107
623	0,100
624	0,093
625	0,087
626	0,080
627	0,074
628	0,068
629	0,063
630	0,057
631	0,052

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
632	0,048
633	0,043
634	0,039
635	0,035
636	0,031
637	0,028
638	0,025
639	0,022
640	0,020
641	0,018
642	0,015
643	0,013
644	0,012
645	0,010
646	0,009
647	0,008
648	0,007
649	0,006
650	0,005

Fig. 5.1: Espectro de absorción de una solución de acroleína (3 μ g/10,3mL)

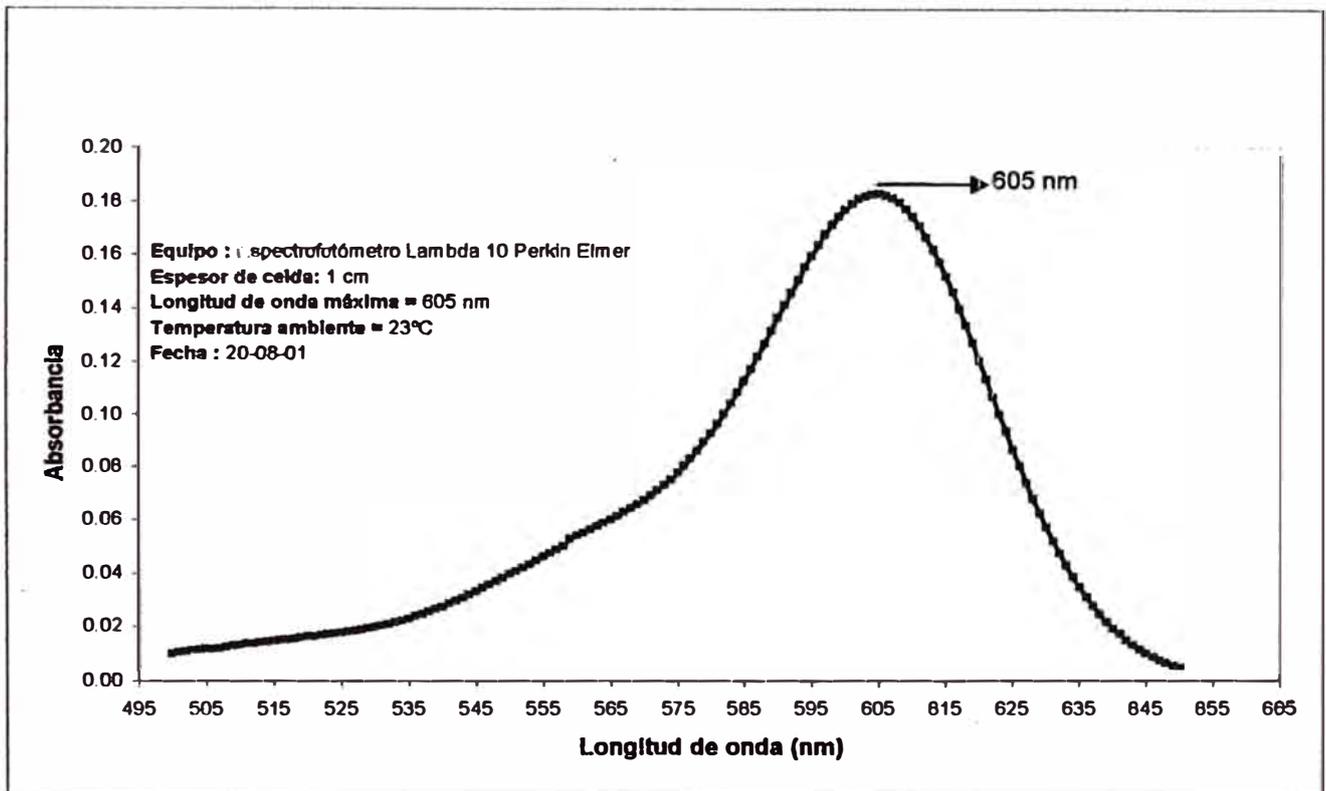


Tabla 5.2: Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína (5ug/10,3mL)

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
500	0,022
501	0,022
502	0,023
503	0,023
504	0,024
505	0,024
506	0,025
507	0,025
508	0,026
509	0,026
510	0,027
511	0,027
512	0,028
513	0,028
514	0,029
515	0,029
516	0,030
517	0,030
518	0,031
519	0,031
520	0,032
521	0,032
522	0,033
523	0,033
524	0,034
525	0,034
526	0,035
527	0,036
528	0,036
529	0,037
530	0,038
531	0,039
532	0,040
533	0,041
534	0,042
535	0,044
536	0,045
537	0,046
538	0,048
539	0,049
540	0,051
541	0,053

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
542	0,054
543	0,056
544	0,058
545	0,060
546	0,062
547	0,064
548	0,066
549	0,068
550	0,071
551	0,073
552	0,075
553	0,077
554	0,079
555	0,081
556	0,083
557	0,085
558	0,088
559	0,090
560	0,092
561	0,094
562	0,096
563	0,098
564	0,100
565	0,102
566	0,104
567	0,106
568	0,109
569	0,111
570	0,114
571	0,117
572	0,120
573	0,123
574	0,127
575	0,131
576	0,135
577	0,140
578	0,145
579	0,150
580	0,156
581	0,162
582	0,168
583	0,175
584	0,182
585	0,189
586	0,196

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
587	0,204
588	0,212
589	0,220
590	0,228
591	0,235
592	0,243
593	0,251
594	0,258
595	0,266
596	0,272
597	0,279
598	0,284
599	0,289
600	0,294
601	0,297
602	0,300
603	0,302
604	0,303
605	0,303
606	0,302
607	0,300
608	0,297
609	0,294
610	0,289
611	0,283
612	0,277
613	0,269
614	0,261
615	0,252
616	0,242
617	0,232
618	0,222
619	0,211
620	0,200
621	0,189
622	0,178
623	0,167
624	0,156
625	0,145
626	0,135
627	0,125
628	0,115
629	0,105
630	0,097
631	0,088

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
632	0,080
633	0,073
634	0,066
635	0,060
636	0,054
637	0,048
638	0,043
639	0,039
640	0,034
641	0,031
642	0,027
643	0,024
644	0,021
645	0,019
646	0,017
647	0,015
648	0,013
649	0,011
650	0,010

Fig. 5.2: Espectro de absorción de una solución de acroleína (5 μ g/10,3mL)

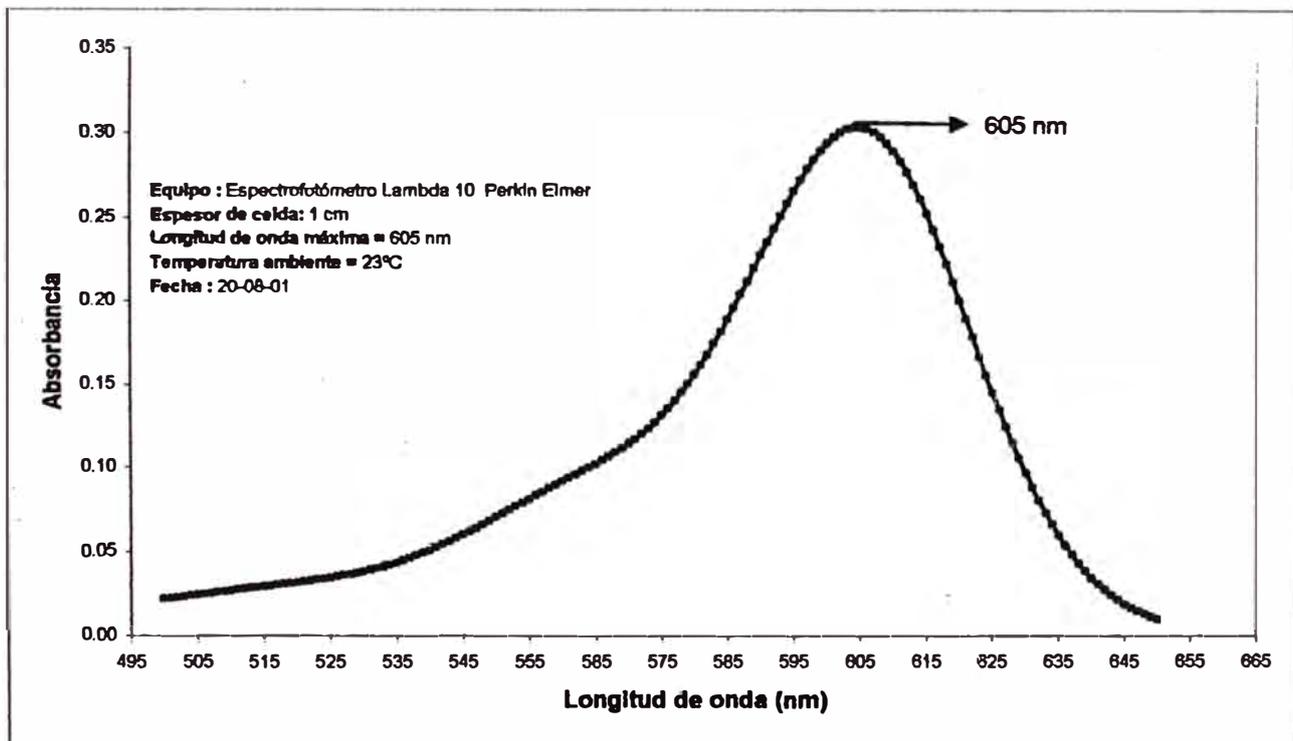


Tabla 5.3: Valores de absorbancia vs. longitud de onda de una solución de acroleína (10ug/10,3mL)

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
500	0,042
501	0,042
502	0,043
503	0,044
504	0,045
505	0,046
506	0,047
507	0,048
508	0,049
509	0,051
510	0,052
511	0,053
512	0,053
513	0,054
514	0,055
515	0,056
516	0,057
517	0,058
518	0,059
519	0,060
520	0,061
521	0,062
522	0,063
523	0,064
524	0,065
525	0,066
526	0,067
527	0,068
528	0,070
529	0,071
530	0,073
531	0,075
532	0,077
533	0,079
534	0,081
535	0,083
536	0,086
537	0,089
538	0,091
539	0,094
540	0,097
541	0,101

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
542	0,104
543	0,108
544	0,112
545	0,115
546	0,119
547	0,123
548	0,127
549	0,132
550	0,136
551	0,140
552	0,144
553	0,148
554	0,153
555	0,157
556	0,161
557	0,165
558	0,169
559	0,173
560	0,177
561	0,181
562	0,185
563	0,189
564	0,193
565	0,197
566	0,202
567	0,206
568	0,211
569	0,216
570	0,221
571	0,227
572	0,233
573	0,240
574	0,247
575	0,255
576	0,263
577	0,272
578	0,282
579	0,292
580	0,303
581	0,315
582	0,327
583	0,340
584	0,354
585	0,368
586	0,382

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
587	0,397
588	0,413
589	0,428
590	0,443
591	0,459
592	0,474
593	0,489
594	0,504
595	0,518
596	0,531
597	0,543
598	0,555
599	0,564
600	0,573
601	0,580
602	0,586
603	0,589
604	0,592
605	0,592
606	0,590
607	0,587
608	0,581
609	0,574
610	0,564
611	0,553
612	0,540
613	0,525
614	0,509
615	0,492
616	0,473
617	0,454
618	0,434
619	0,413
620	0,391
621	0,369
622	0,348
623	0,326
624	0,304
625	0,283
626	0,263
627	0,243
628	0,224
629	0,206
630	0,189
631	0,172

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
632	0,157
633	0,143
634	0,129
635	0,116
636	0,105
637	0,094
638	0,084
639	0,075
640	0,067
641	0,060
642	0,053
643	0,047
644	0,041
645	0,037
646	0,032
647	0,028
648	0,025
649	0,022
650	0,019

Fig. 5.3: Espectro de absorción de una solución de acroleína (10 μ g/10,3mL)

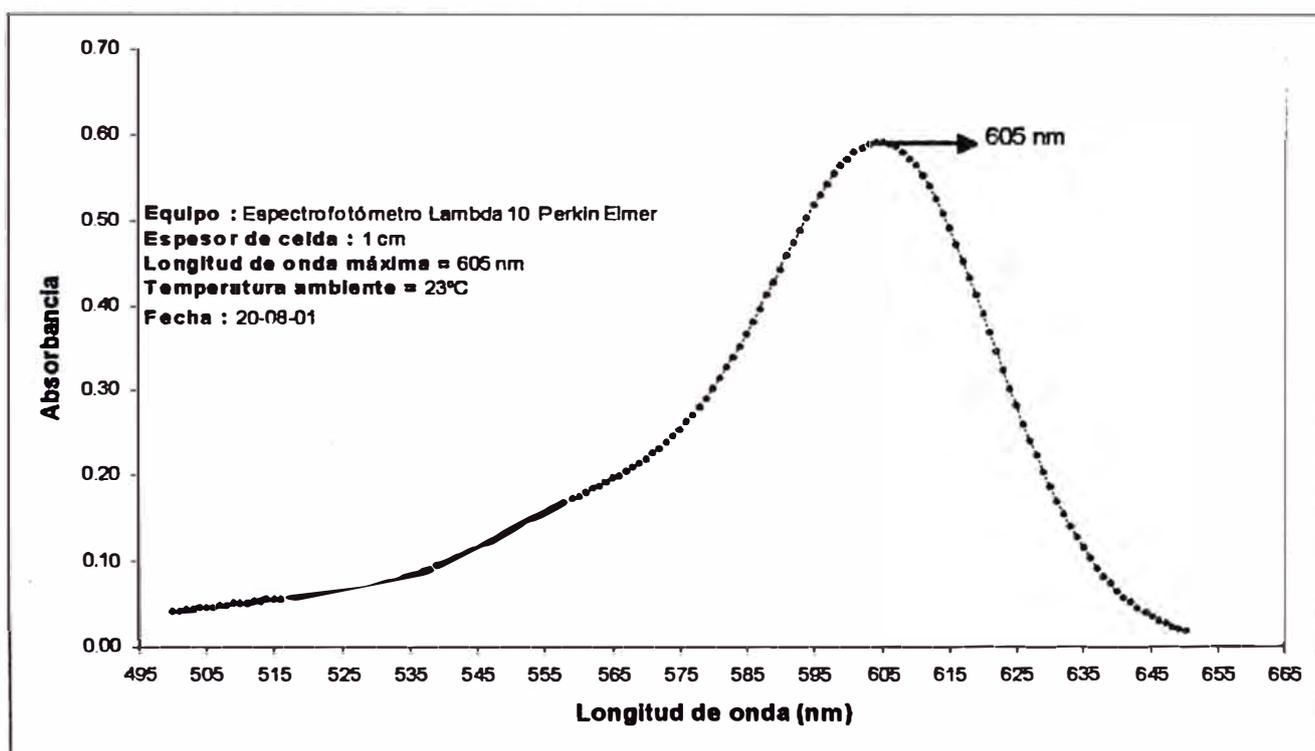


Tabla 5.4: Valores de absorbanca vs. longitud de onda de una solución de acroleína (20ug/10,3mL)

Longitud de onda (nm)	Absorbanca
500	0,095
501	0,097
502	0,099
503	0,101
504	0,103
505	0,105
506	0,107
507	0,109
508	0,111
509	0,113
510	0,115
511	0,117
512	0,119
513	0,121
514	0,123
515	0,124
516	0,126
517	0,128
518	0,129
519	0,131
520	0,132
521	0,134
522	0,136
523	0,137
524	0,139
525	0,141
526	0,143
527	0,145
528	0,148
529	0,150
530	0,153
531	0,157
532	0,160
533	0,164
534	0,168
535	0,172
536	0,177
537	0,182
538	0,187
539	0,193
540	0,199
541	0,205

Longitud (nm)	Absorbancia
542	0,212
543	0,219
544	0,226
545	0,234
546	0,241
547	0,249
548	0,257
549	0,265
550	0,274
551	0,282
552	0,290
553	0,298
554	0,306
555	0,315
556	0,323
557	0,331
558	0,339
559	0,348
560	0,356
561	0,363
562	0,371
563	0,379
564	0,387
565	0,395
566	0,404
567	0,413
568	0,422
569	0,432
570	0,443
571	0,454
572	0,466
573	0,480
574	0,494
575	0,509
576	0,526
577	0,543
578	0,562
579	0,583
580	0,604
581	0,627
582	0,652
583	0,677
584	0,704
585	0,732
586	0,761

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
587	0,791
588	0,822
589	0,852
590	0,883
591	0,914
592	0,944
593	0,974
594	1,004
595	1,031
596	1,058
597	1,082
598	1,104
599	1,124
600	1,141
601	1,155
602	1,166
603	1,174
604	1,178
605	1,178
606	1,175
607	1,168
608	1,157
609	1,142
610	1,124
611	1,102
612	1,076
613	1,047
614	1,015
615	0,981
616	0,944
617	0,905
618	0,865
619	0,823
620	0,781
621	0,737
622	0,694
623	0,650
624	0,608
625	0,566
626	0,525
627	0,486
628	0,448
629	0,412
630	0,378
631	0,345

Longitud de onda (nm)	Absorbancia
632	0,315
633	0,286
634	0,259
635	0,234
636	0,211
637	0,190
638	0,170
639	0,153
640	0,136
641	0,121
642	0,108
643	0,096
644	0,085
645	0,075
646	0,066
647	0,059
648	0,052
649	0,046
650	0,040

Fig. 5.4: Espectro de absorción de una solución de acroleína (20 μ g/10,3mL)

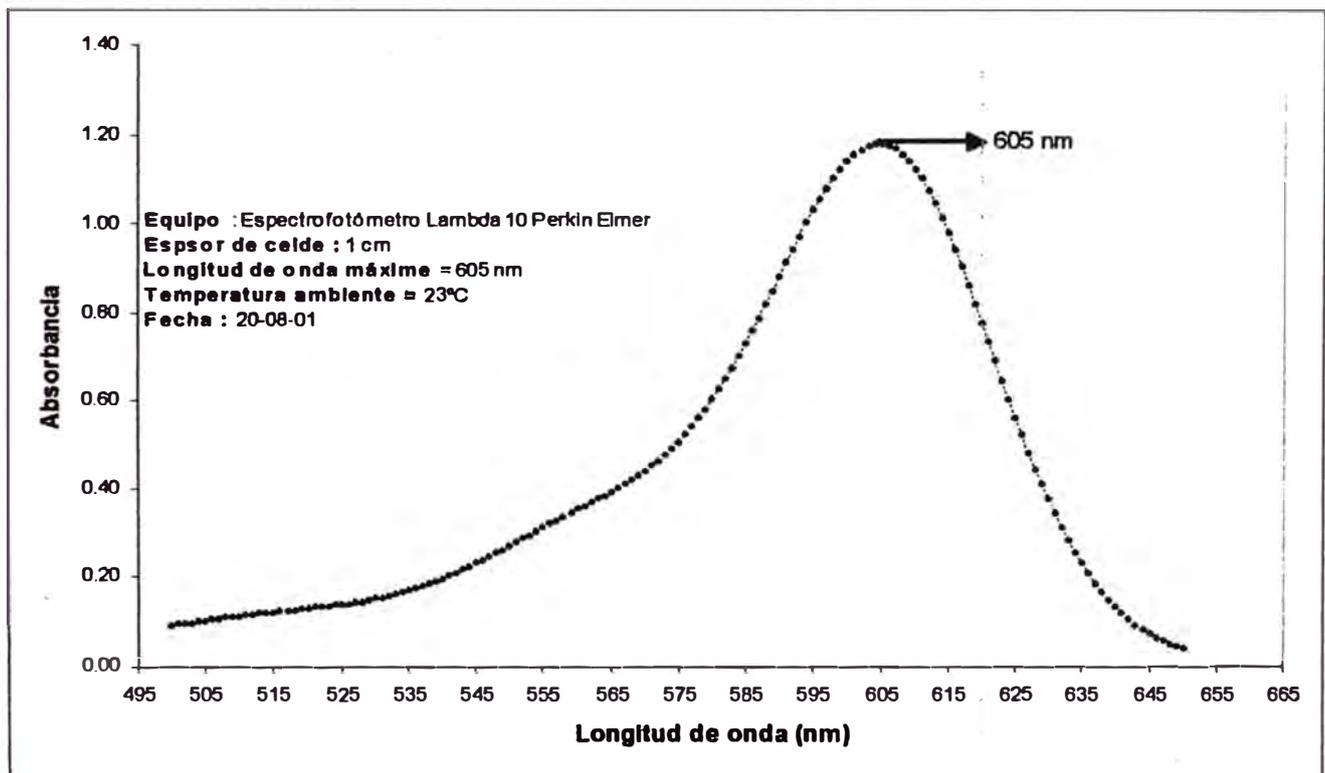


Tabla 5.5: Valores de absorbancia vs. longitud de onda de las 4 soluciones de acroleína y el blanco de reactivo

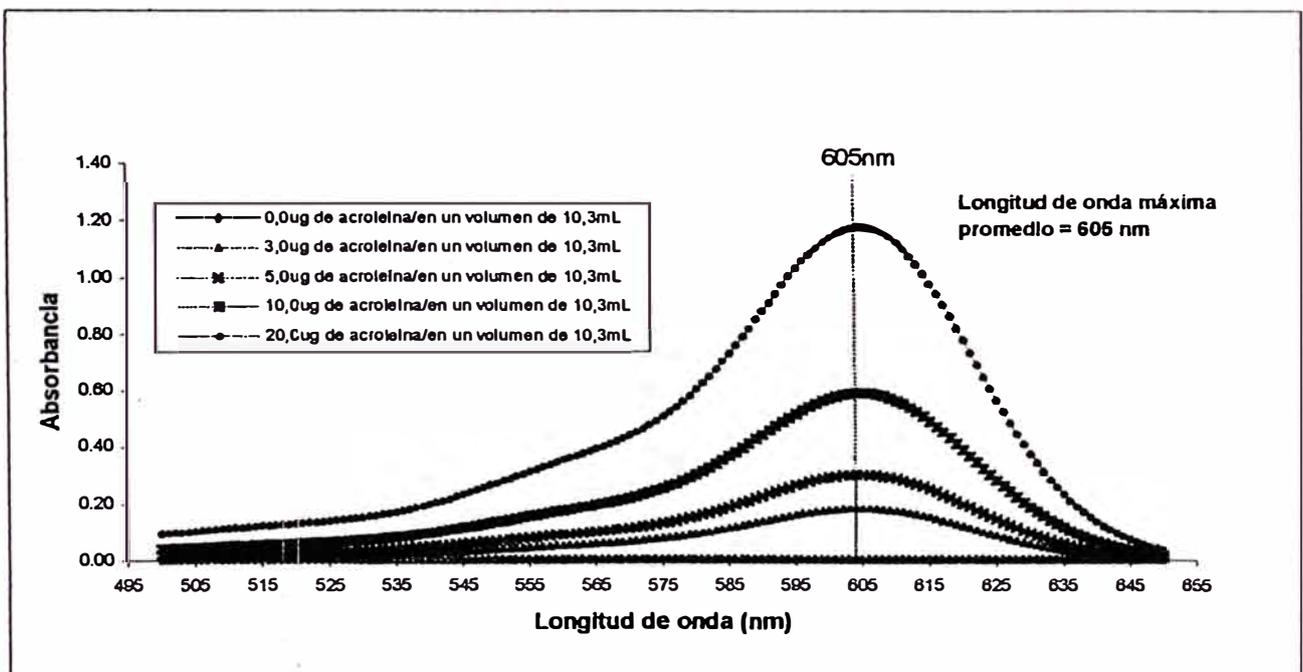
Longitud de onda (nm)	Blanco (0,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (3,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (6,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (10,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (20,0 µg de acroleína/10,3ml)
500	0,003	0,010	0,022	0,042	0,095
501	0,003	0,010	0,022	0,042	0,097
502	0,003	0,011	0,023	0,043	0,099
503	0,003	0,011	0,023	0,044	0,101
504	0,004	0,011	0,024	0,045	0,103
505	0,003	0,012	0,024	0,046	0,105
506	0,004	0,012	0,025	0,047	0,107
507	0,004	0,012	0,025	0,048	0,109
508	0,004	0,012	0,026	0,049	0,111
509	0,003	0,013	0,026	0,051	0,113
510	0,004	0,013	0,027	0,052	0,115
511	0,004	0,013	0,027	0,053	0,117
512	0,004	0,014	0,028	0,053	0,119
513	0,004	0,014	0,028	0,054	0,121
514	0,004	0,014	0,029	0,055	0,123
515	0,004	0,015	0,029	0,056	0,124
516	0,004	0,015	0,030	0,057	0,126
517	0,004	0,015	0,030	0,058	0,128
518	0,004	0,015	0,031	0,059	0,129
519	0,004	0,016	0,031	0,060	0,131
520	0,004	0,016	0,032	0,061	0,132
521	0,004	0,016	0,032	0,062	0,134
522	0,004	0,017	0,033	0,063	0,136
523	0,004	0,017	0,033	0,064	0,137
524	0,004	0,017	0,034	0,065	0,139
525	0,004	0,018	0,034	0,066	0,141
526	0,004	0,018	0,035	0,067	0,143
527	0,004	0,018	0,036	0,068	0,145
528	0,004	0,019	0,036	0,070	0,148
529	0,004	0,019	0,037	0,071	0,150
530	0,003	0,020	0,038	0,073	0,153
531	0,003	0,021	0,039	0,075	0,157
532	0,003	0,021	0,040	0,077	0,160
533	0,003	0,022	0,041	0,079	0,164
534	0,003	0,022	0,042	0,081	0,168
535	0,003	0,023	0,044	0,083	0,172
536	0,003	0,024	0,045	0,086	0,177
537	0,003	0,025	0,046	0,089	0,182
538	0,003	0,026	0,048	0,091	0,187
539	0,003	0,027	0,049	0,094	0,193
540	0,003	0,028	0,051	0,097	0,199
541	0,003	0,029	0,053	0,101	0,205

Longitud de onda	Blanco	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
(nm)	(0,0 µg de acroleína/10,3ml)	(3,0 µg de acroleína/10,3ml)	(6,0 µg de acroleína/10,3ml)	(10,0 µg de acroleína/10,3ml)	(20,0 µg de acroleína/10,3ml)
542	0,003	0,030	0,054	0,104	0,212
543	0,003	0,031	0,056	0,108	0,219
544	0,003	0,032	0,058	0,112	0,226
545	0,003	0,033	0,060	0,115	0,234
546	0,003	0,035	0,062	0,119	0,241
547	0,003	0,036	0,064	0,123	0,249
548	0,003	0,037	0,066	0,127	0,257
549	0,003	0,038	0,068	0,132	0,265
550	0,003	0,040	0,071	0,136	0,274
551	0,003	0,041	0,073	0,140	0,282
552	0,003	0,042	0,075	0,144	0,290
553	0,003	0,043	0,077	0,148	0,298
554	0,004	0,045	0,079	0,153	0,306
555	0,004	0,046	0,081	0,157	0,315
556	0,003	0,048	0,083	0,161	0,323
557	0,003	0,049	0,085	0,165	0,331
558	0,003	0,050	0,088	0,169	0,339
559	0,003	0,053	0,090	0,173	0,348
560	0,003	0,054	0,092	0,177	0,356
561	0,003	0,055	0,094	0,181	0,363
562	0,003	0,056	0,096	0,185	0,371
563	0,003	0,058	0,098	0,189	0,379
564	0,003	0,059	0,100	0,193	0,387
565	0,003	0,060	0,102	0,197	0,395
566	0,003	0,061	0,104	0,202	0,404
567	0,003	0,063	0,106	0,206	0,413
568	0,003	0,064	0,109	0,211	0,422
569	0,003	0,066	0,111	0,216	0,432
570	0,003	0,068	0,114	0,221	0,443
571	0,003	0,069	0,117	0,227	0,454
572	0,003	0,071	0,120	0,233	0,466
573	0,003	0,073	0,123	0,240	0,480
574	0,003	0,075	0,127	0,247	0,494
575	0,003	0,078	0,131	0,255	0,509
576	0,003	0,081	0,135	0,263	0,526
577	0,003	0,083	0,140	0,272	0,543
578	0,003	0,086	0,145	0,282	0,562
579	0,003	0,090	0,150	0,292	0,583
580	0,003	0,093	0,156	0,303	0,604
581	0,003	0,096	0,162	0,315	0,627
582	0,003	0,100	0,168	0,327	0,652
583	0,003	0,104	0,175	0,340	0,677
584	0,003	0,109	0,182	0,354	0,704
585	0,003	0,113	0,189	0,368	0,732
586	0,003	0,117	0,196	0,382	0,761

Longitud de onda (nm)	Blanco (0,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (3,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (5,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (10,0 µg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia (20,0 µg de acroleína/10,3ml)
587	0,003	0,122	0,204	0,397	0,791
588	0,003	0,127	0,212	0,413	0,822
589	0,003	0,132	0,220	0,428	0,852
590	0,003	0,137	0,228	0,443	0,883
591	0,003	0,141	0,235	0,459	0,914
592	0,003	0,146	0,243	0,474	0,944
593	0,003	0,151	0,251	0,489	0,974
594	0,003	0,155	0,258	0,504	1,004
595	0,003	0,160	0,266	0,518	1,031
596	0,003	0,164	0,272	0,531	1,058
597	0,003	0,168	0,279	0,543	1,082
598	0,003	0,171	0,284	0,555	1,104
599	0,003	0,174	0,289	0,564	1,124
600	0,003	0,177	0,294	0,573	1,141
601	0,003	0,179	0,297	0,580	1,155
602	0,003	0,181	0,300	0,586	1,166
603	0,003	0,182	0,302	0,589	1,174
604	0,003	0,183	0,303	0,592	1,178
605	0,003	0,183	0,303	0,592	1,178
606	0,003	0,182	0,302	0,590	1,175
607	0,003	0,181	0,300	0,587	1,168
608	0,003	0,180	0,297	0,581	1,157
609	0,003	0,177	0,294	0,574	1,142
610	0,003	0,174	0,289	0,564	1,124
611	0,003	0,171	0,283	0,553	1,102
612	0,003	0,167	0,277	0,540	1,076
613	0,003	0,162	0,269	0,525	1,047
614	0,003	0,157	0,261	0,509	1,015
615	0,003	0,152	0,252	0,492	0,981
616	0,003	0,146	0,242	0,473	0,944
617	0,003	0,140	0,232	0,454	0,905
618	0,003	0,134	0,222	0,434	0,865
619	0,003	0,127	0,211	0,413	0,823
620	0,003	0,121	0,200	0,391	0,781
621	0,003	0,114	0,189	0,369	0,737
622	0,003	0,107	0,178	0,348	0,694
623	0,003	0,100	0,167	0,326	0,650
624	0,003	0,093	0,156	0,304	0,608
625	0,003	0,087	0,145	0,283	0,566
626	0,003	0,080	0,135	0,263	0,525
627	0,003	0,074	0,125	0,243	0,486
628	0,003	0,068	0,115	0,224	0,448
629	0,003	0,063	0,105	0,206	0,412
630	0,003	0,057	0,097	0,189	0,378
631	0,003	0,052	0,088	0,172	0,345

Longitud de onda	Blanco	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia	Absorbancia
(nm)	(0,0 µg de acetofina/10,3ml)	(3,0 µg de acetofina/10,3ml)	(6,0 µg de acetofina/10,3ml)	(10,0 µg de acetofina/10,3ml)	(20,0 µg de acetofina/10,3ml)
632	0,003	0,048	0,080	0,157	0,315
633	0,003	0,043	0,073	0,143	0,286
634	0,003	0,039	0,066	0,129	0,259
635	0,003	0,035	0,060	0,116	0,234
636	0,003	0,031	0,054	0,105	0,211
637	0,003	0,028	0,048	0,094	0,190
638	0,003	0,025	0,043	0,084	0,170
639	0,003	0,022	0,039	0,075	0,153
640	0,003	0,020	0,034	0,067	0,136
641	0,003	0,018	0,031	0,060	0,121
642	0,003	0,015	0,027	0,053	0,108
643	0,003	0,013	0,024	0,047	0,096
644	0,003	0,012	0,021	0,041	0,085
645	0,003	0,010	0,019	0,037	0,075
646	0,003	0,009	0,017	0,032	0,066
647	0,003	0,008	0,015	0,028	0,059
648	0,003	0,007	0,013	0,025	0,052
649	0,003	0,006	0,011	0,022	0,046
650	0,003	0,005	0,010	0,019	0,040

Fig. 5.5: Espectro de absorción de las 4 soluciones de acroleína y el blanco de reactivo



5.1.2. INTERVALO DE CONCENTRACIÓN DONDE EL ERROR RELATIVO DE CONCENTRACIÓN ES MÍNIMO $\left[\frac{\Delta C}{C} \right]$

Con los valores obtenidos de la Transmitancia podemos determinar la absortancia que se define, como sigue : $100 - \%T$. Los valores de la Transmitancia y absortancia se presentan en la **Tabla 5.6**, los cuáles serán utilizados para obtener el gráfico de Absortancia vs. Log C (gráfica de Ringbom), mostrada en la **Fig. 5.6**. A partir de la gráfica se obtiene el intervalo de concentración donde el error relativo de concentración es mínimo ; éste es el intervalo de concentración que corresponde a la porción lineal de la pendiente para un 0,5% de error fotométrico, dato que fue obtenido del manual del equipo Lambda 10 UV/Vis Spectrometers, se traza una recta sobre la región lineal y prolongando la línea en las dos direcciones a fin de cortar la abscisa a dos valores que difieren en un log del ciclo o en un factor de 10 (por ejemplo, 1 y 10, o 2 y 20) y leyendo los valores de la ordenada. Aplicando este método a la curva de la Fig. 5.6., trazando una recta en la porción lineal de la curva y prolongándolo hacia abajo, determina la abscisa $0,2\mu\text{g}$ de acroleína/mL alrededor del 12% y si se prolonga hacia arriba corta la abscisa $2,0\mu\text{g}$ de acroleína/mL alrededor del 88%, con estos valores obtenidos podemos calcular la pendiente como $88 - 12 = 76$; el porcentaje de error relativo de concentración para 0,5% de error fotométrico es:

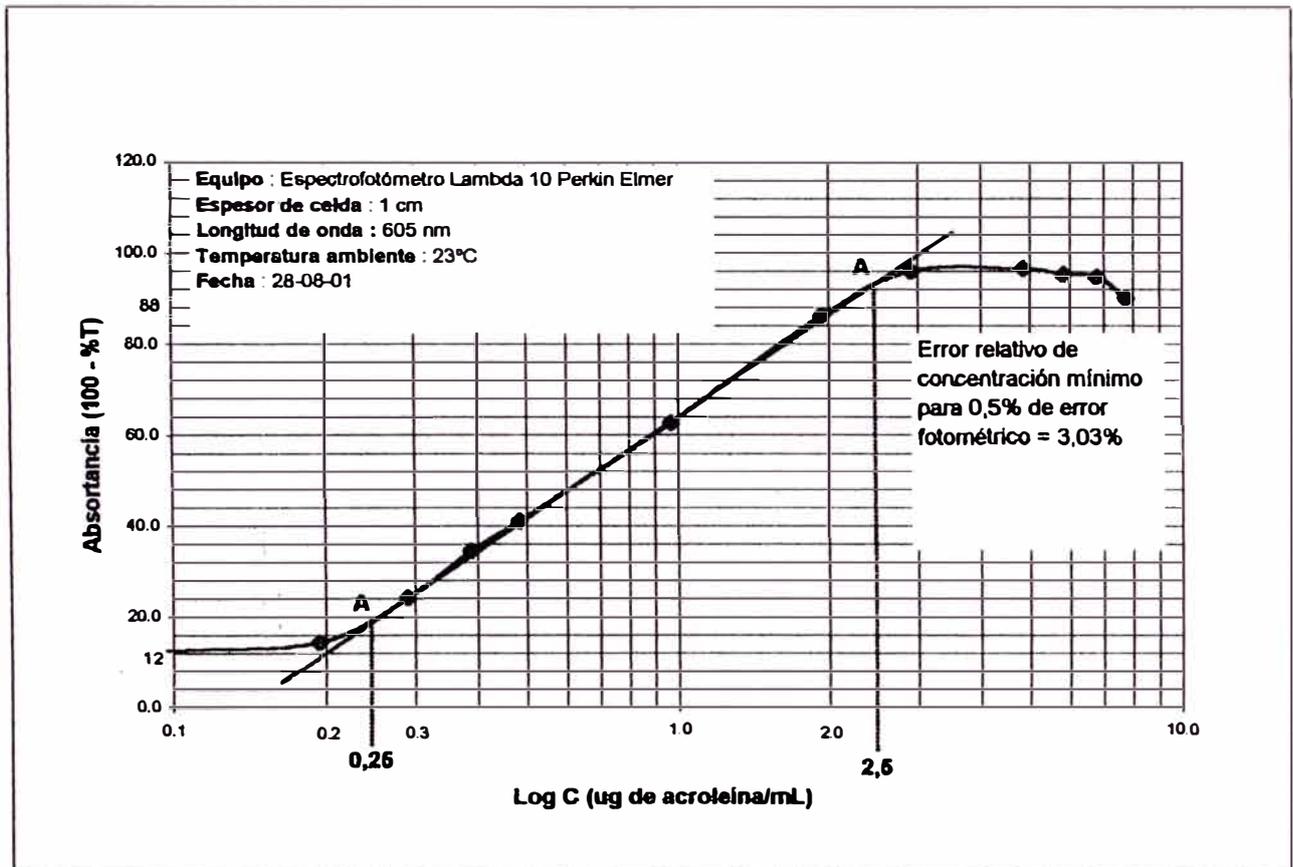
$$\frac{100 \Delta C / C}{0,5} = \frac{\text{error relativo por ciento}}{0,5\% \text{ de error de transmitancia}} = \frac{230,3}{\Delta T / \Delta \log c} = \frac{230,3}{88 - 12} = 3,03\%$$

Para determinar el intervalo de concentración para que el error relativo del análisis no exceda el 3,03%; se traza una recta sobre la porción lineal de la gráfica, determinando el segmento A-A, donde esta pendiente aún hace tangencia con la curva. Con estos puntos se define el intervalo de concentración dentro de los cuales el error relativo para 0,5% de error fotométrico no exceda el 3,03%. Según lo observado la estimación del intervalo de concentración es de 0,25 a $2,5\mu\text{g}$ de acroleína/mL.

Tabla 5.6: Valores de absorbancia vs. concentración para obtener la curva de Ringbom

Concentración	Trasmitancia	Absorbancia	Absortancia
µg de acroleína/ml	(%T)		(100 - %T)
0,1	87,4	0,058	12,6
0,2	85,7	0,067	14,3
0,3	75,8	0,120	24,2
0,4	65,5	0,184	34,5
0,5	59,0	0,229	41,0
1,0	37,3	0,428	62,7
1,9	13,8	0,860	86,2
2,9	4,0	1,398	96,0
4,9	3,5	1,456	96,5
5,8	4,6	1,337	95,4
6,8	5,2	1,284	94,8
7,8	9,9	1,004	90,1

Fig. 5.6: Gráfica de Ringbom del compuesto azul absorbente (acroleína y el 4-hexilresorcinol)



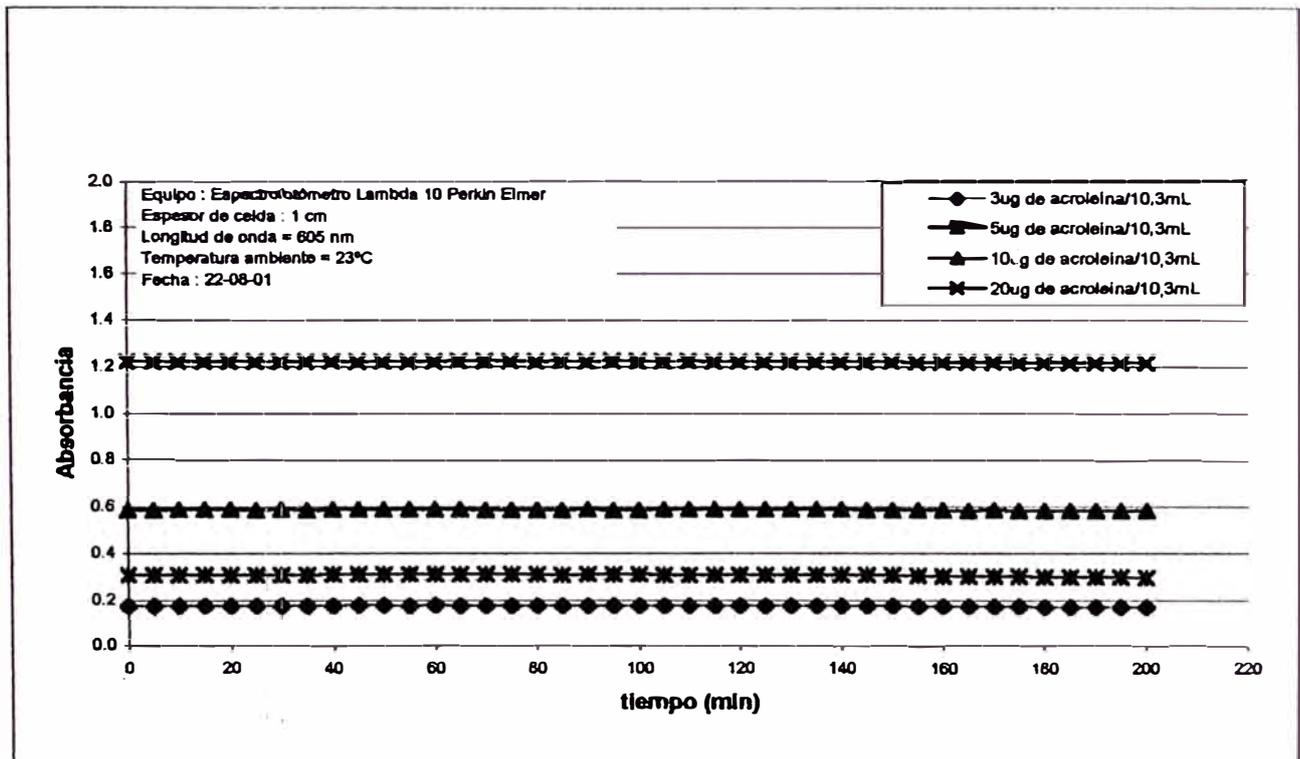
**5.1.3. ESTABILIDAD DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE ACROLEÍNA-4-
HEXILRESORCINOL.**

Los valores de absorbancia y el tiempo, obtenidos cada 5 minutos se muestran en la Tabla 5.7 y su correspondiente gráfica en la Fig. 5.7.

Tabla 5.7: Valores de absorbancia vs. tiempo, de las soluciones de acroleína

Tiempo (minutos)	Absorbancia (3,0µg de acroleína/10,3mL)	Absorbancia (3,0µg de acroleína/10,3mL)	Absorbancia (3,0µg de acroleína/10,3mL)	Absorbancia (3,0µg de acroleína/10,3mL)
0	0,175	0,308	0,585	1,223
5	0,175	0,308	0,585	1,223
10	0,175	0,308	0,586	1,223
15	0,175	0,308	0,586	1,224
20	0,175	0,308	0,586	1,224
25	0,175	0,308	0,585	1,223
30	0,176	0,308	0,586	1,223
35	0,175	0,309	0,585	1,224
40	0,176	0,310	0,586	1,224
45	0,177	0,310	0,587	1,223
50	0,177	0,310	0,586	1,223
55	0,176	0,310	0,586	1,224
60	0,177	0,310	0,586	1,224
65	0,176	0,310	0,586	1,225
70	0,176	0,310	0,585	1,225
75	0,176	0,310	0,585	1,224
80	0,176	0,310	0,585	1,224
85	0,176	0,309	0,585	1,225
90	0,175	0,310	0,586	1,225
95	0,176	0,310	0,585	1,225
100	0,176	0,310	0,585	1,225
105	0,176	0,309	0,586	1,225
110	0,175	0,309	0,586	1,225
115	0,175	0,309	0,586	1,224
120	0,175	0,309	0,587	1,224
125	0,175	0,309	0,587	1,223
130	0,176	0,309	0,587	1,223
135	0,175	0,309	0,587	1,224
140	0,176	0,309	0,586	1,223
145	0,176	0,309	0,585	1,224
150	0,176	0,309	0,585	1,224
155	0,173	0,304	0,583	1,221
160	0,173	0,303	0,583	1,221
165	0,172	0,302	0,582	1,220
170	0,172	0,303	0,583	1,220
175	0,172	0,301	0,582	1,219
180	0,171	0,300	0,581	1,219
185	0,171	0,300	0,581	1,218
190	0,171	0,299	0,582	1,218
195	0,170	0,299	0,581	1,217
200	0,170	0,296	0,581	1,216

**Fig. 5.7: Estabilidad del compuesto azul absorbente
(acroleína y el 4-hexilresorcinol)**



De los datos registrados y la grafica, se concluye que el tiempo de estabilidad de lectura esta dentro de los 150min (2h30min) después de correr el método analítico completo y este fue el tiempo considerado para todas las lecturas que se efectuaran posteriormente.

5.1.4. CARTA DE CONTROL DE BLANCOS.

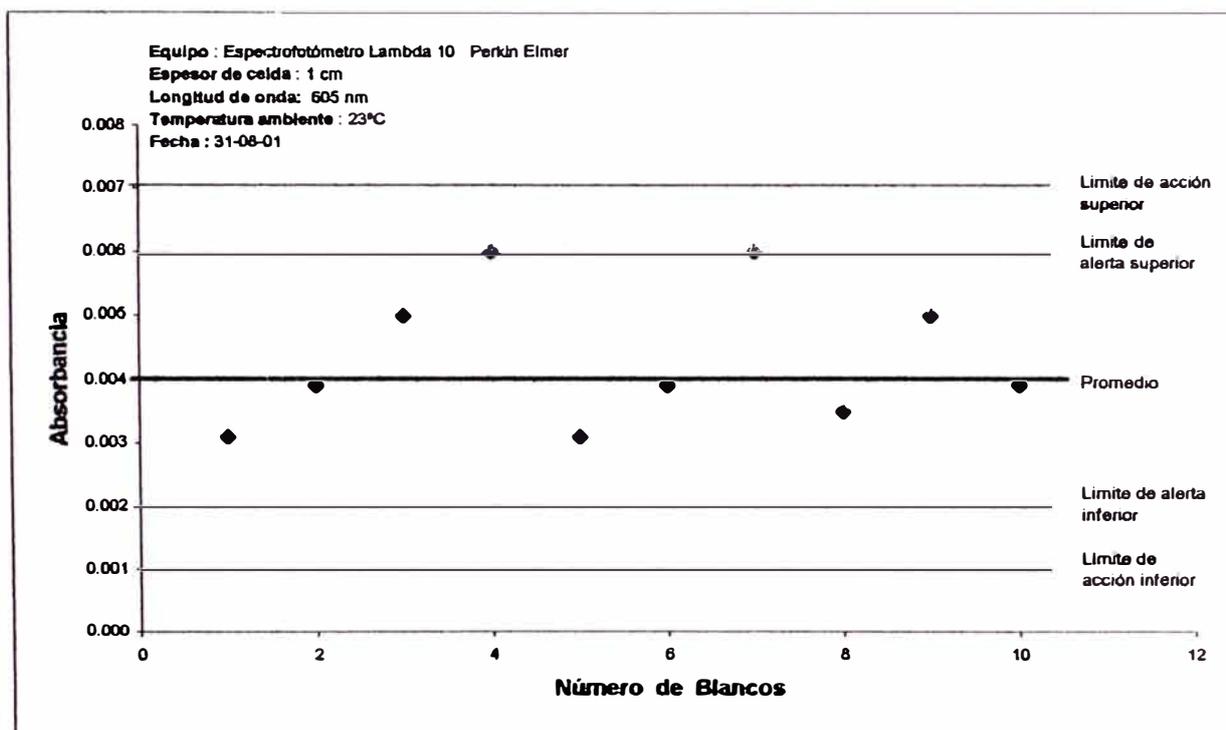
Los valores de absorbancia se presentan en las **Tablas: 5.8 y 5.9.** mientras que sus gráficas correspondiente se muestran en las **Figs. 5.8. y 5.9.**

Primer grupo:

Tabla 5.8: Valores de absorbancia vs. mediciones de blancos

Mediciones	Absorbancia x_i
Bk-1	0,003
Bk-2	0,004
Bk-3	0,005
Bk-4	0,006
Bk-5	0,003
Bk-6	0,004
Bk-7	0,006
Bk-8	0,004
Bk-9	0,005
Bk-10	0,004
Promedio (\bar{x}_B)	0,004
Desviación estándar (s)	0,001

Fig. 5.8: Carta control de blancos, primer grupo



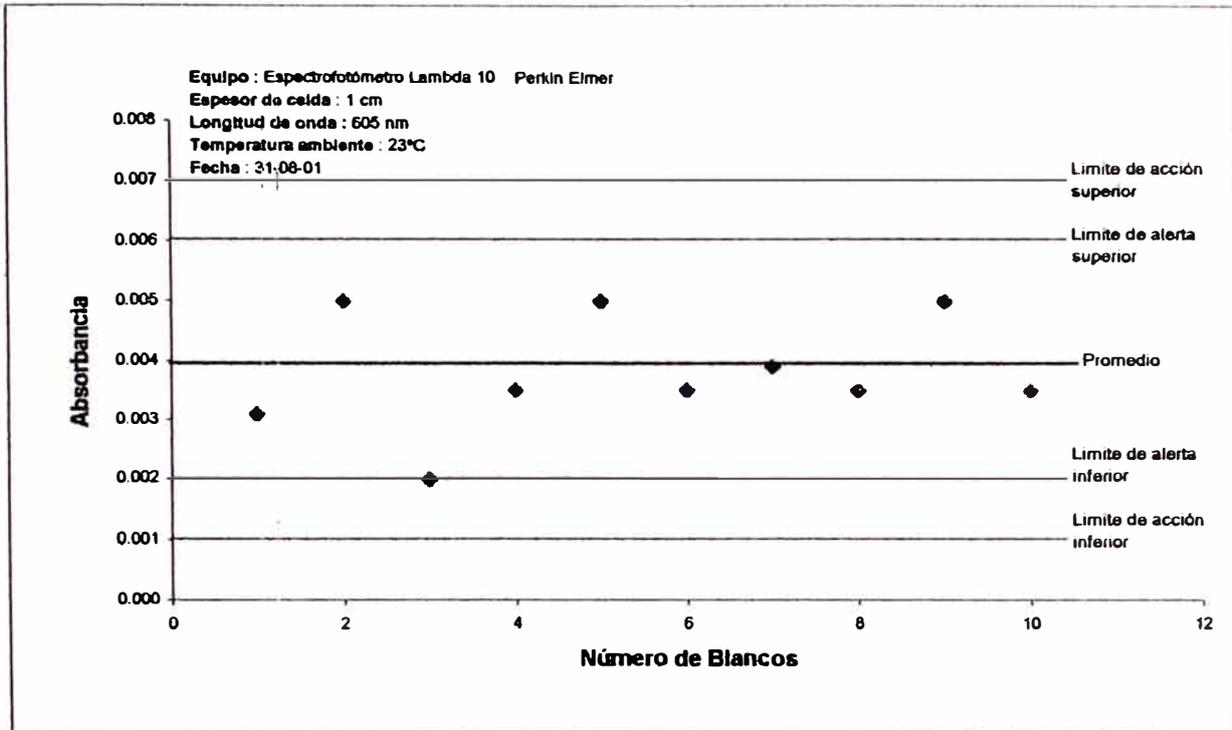
- ❖ Promedio: x_B
- ❖ Limite de alerta: $x_B \pm 2s$
- ❖ Limite de acción: $x_B \pm 3s$

Segundo grupo:

Tabla 5.9: Valores de absorbancia vs. mediciones de blancos

Mediciones	Absorbancia x_i
Bk-1	0,003
Bk-2	0,005
Bk-3	0,002
Bk-4	0,004
Bk-5	0,005
Bk-6	0,004
Bk-7	0,004
Bk-8	0,004
Bk-9	0,005
Bk-10	0,004
Promedio (\bar{x}_B)	0,004
Desviación estándar (s)	0,001

Fig. 5.9: Carta control de blancos, segundo grupo



- ❖ Promedio: \bar{x}_B
- ❖ Limite de alerta: $\bar{x}_B \pm 2s$
- ❖ Limite de acción: $\bar{x}_B \pm 3s$

En la carta de control (Fig. 5.8 y 5.9) de blancos se observa los límites de alerta y de acción, las cuales muestran una zona donde estadísticamente se puede considerar que los valores de absorbancia obtenidos para los blancos en los análisis posteriores, deberán estar dentro de la gráfica.

Otro parámetro importante en este capítulo es el límite de detección del método, el cual será determinado usando las cartas de control de blancos.

5.1.5. LÍMITE DE DETECCIÓN DEL MÉTODO.

De los datos registrados en la **Tabla 5.8 y 5.9**, se observa que los promedios de las absorbancias de los blancos son iguales $\bar{x}_B = 0.004$ y con una desviación estándar $s = 0.001$. El límite de detección del método es:

$$\text{LDM} = \bar{x}_B + 3s$$

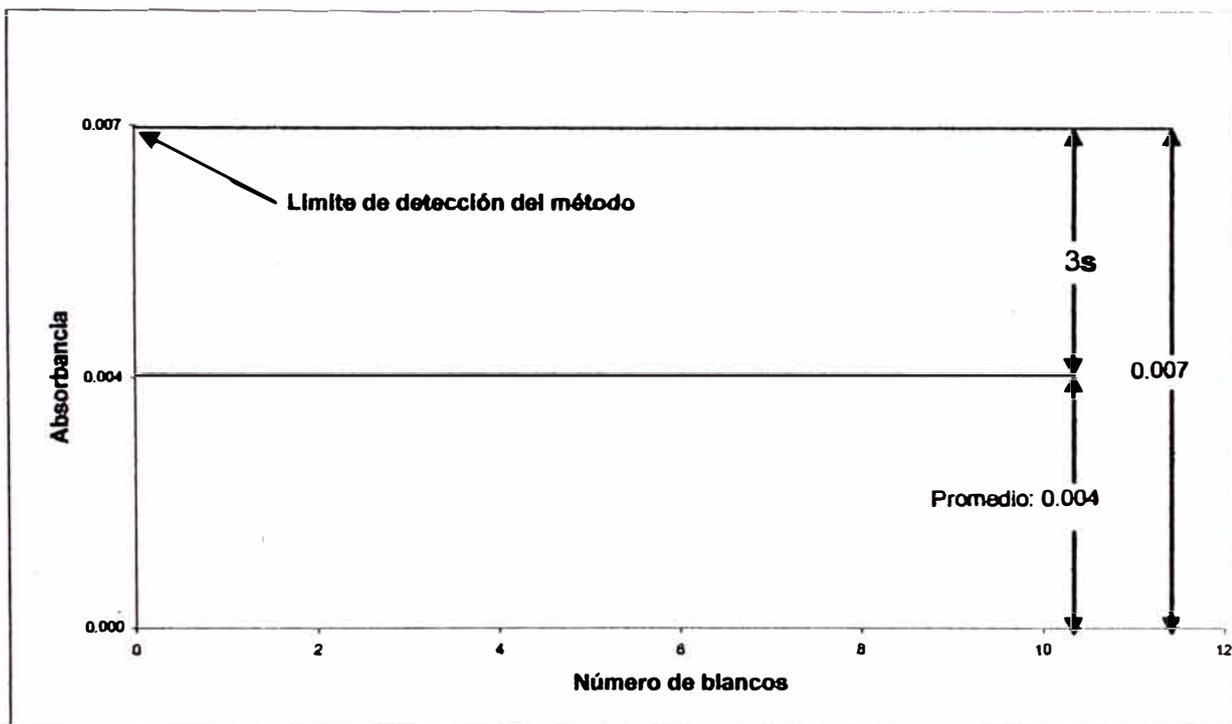
El límite de detección del método es igual a la señal del blanco \bar{x}_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, s . Este valor es la absorbancia mínima que nos puede informar de la existencia real del analito en la muestra.

$$\text{LDM} = 0.004 + 3(0.001) = 0.007 \text{ unidades de absorbancia}$$

Este resultado indica que las lecturas de absorbancia que se obtenga con el método analítico sólo informarán la presencia de la acroleína en las muestras cuyos valores de absorbancia estén por encima de **0.007** unidades, valor que marca el límite de detección del método y que corresponde a $0,01\mu\text{g}$ de acroleína /mL.

En la **Fig. 5.10**, se muestra gráficamente la representación del límite de detección del método con respecto a un valor de 0.000 unidades de absorbancia.

Fig. 5.10: Límite de detección a partir de las mediciones de los blancos



5.1.6. CARTA DE CONTROL DE LAS SOLUCIONES DE ACROLEÍNA Y EVALUACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO.

Los valores de la absorbancia y la desviación estándar, para cada solución, se indican en las Tablas: 5.10, 5.11, 5.12 y 5.13, mientras que las correspondientes gráficas de las cartas de control se muestran en las Figuras: 5.11, 5.12, 5.13 y 5.14.

**Tabla 5.10: Valores de absorbancia vs. número de mediciones
(3,0µg de acroleína/10,3mL de solución)**

Número de mediciones	Absorbancia X_1
Est-1-1	0,176
Est-1-2	0,178
Est-1-3	0,178
Est-1-4	0,178
Est-1-5	0,177
Est-1-6	0,178
Est-1-7	0,178
Est-1-8	0,177
Est-1-9	0,175
Est-1-10	0,176
<i>Pr omedio</i> (\bar{X}_1)	0,177
Desviación estándar (s_1)	0,001

$$2 s_1 = 0,002$$

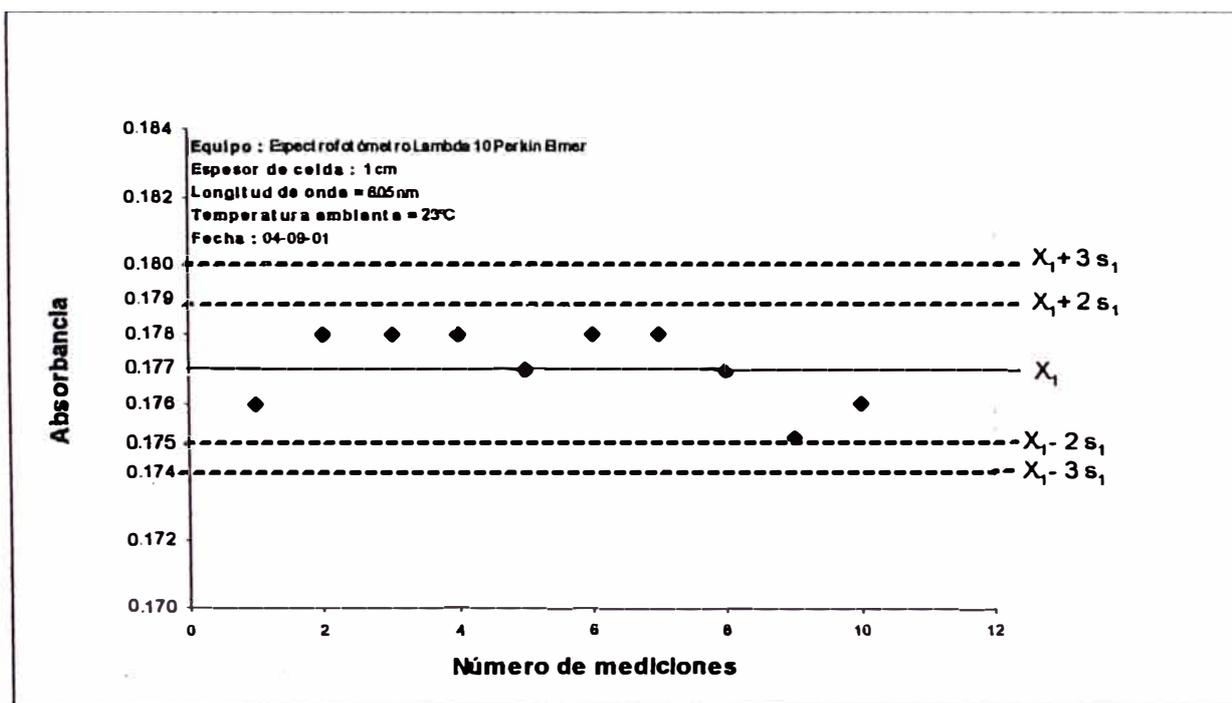
$$3 s_1 = 0,003$$

Rango de dispersión de las lecturas

$$\bar{X}_1 \pm 2S_1 = 0,177 \pm 0,002$$

$$\bar{X}_1 \pm 3S_1 = 0,177 \pm 0,003$$

Fig. 5.11: Carta control de una solución de acroleína (3,0 μ g/10,3mL)



**Tabla 5.11: Valores de absorbancia vs. número de mediciones
(5,0 μ g de acroleína/10,3mL de solución)**

Número de mediciones	Absorbancia x_2
Est-2-1	0,301
Est-2-2	0,303
Est-2-3	0,301
Est-2-4	0,304
Est-2-5	0,302
Est-2-6	0,303
Est-2-7	0,301
Est-2-8	0,305
Est-2-9	0,301
Est-2-10	0,302
Promedio (\bar{x}_2)	0.302
Desviación estándar (s_2)	0.001

$$2s_2 = 0,002$$

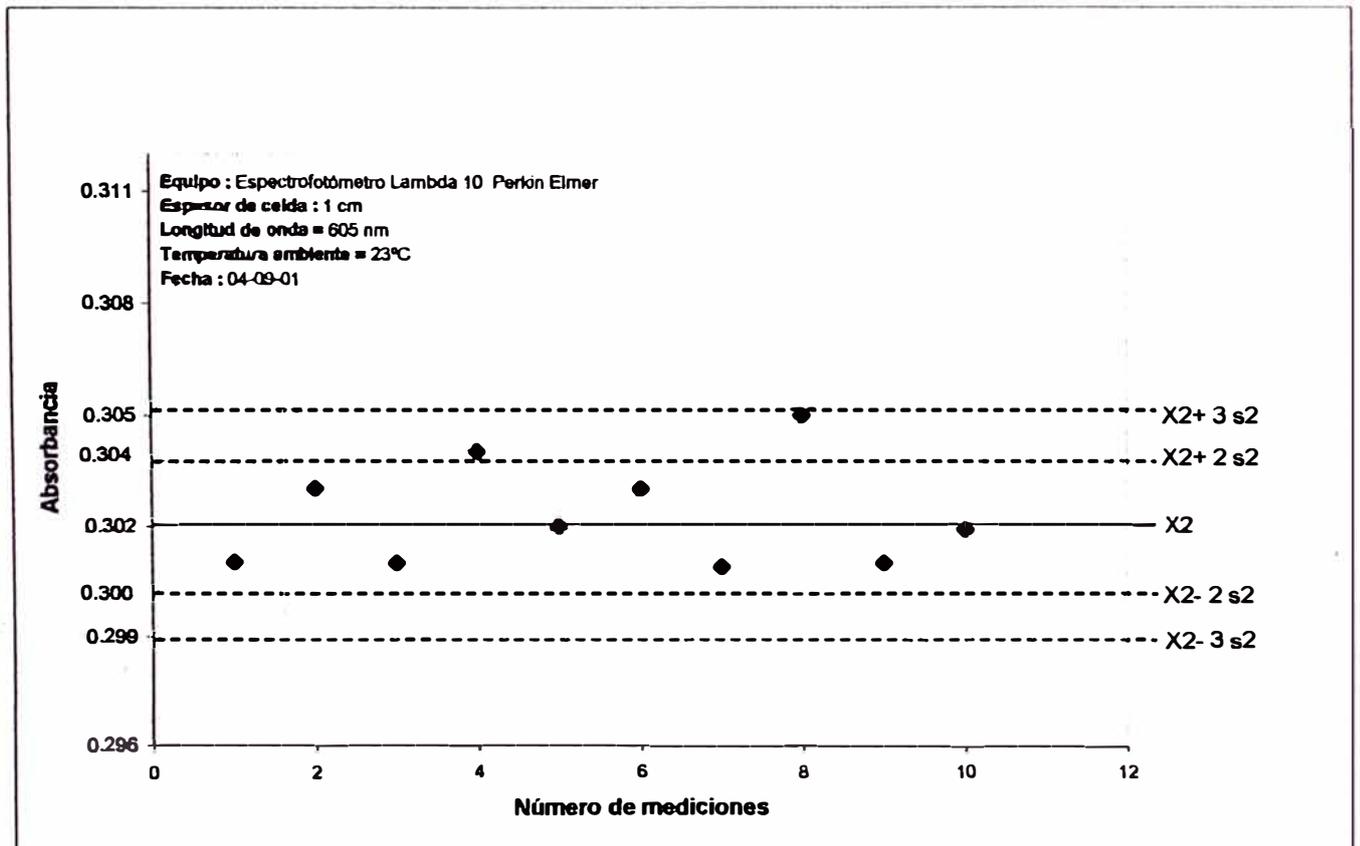
$$3s_2 = 0,003$$

Rango de dispersión de las lecturas

$$\bar{X}_2 \pm 2s_2 = 0,302 \pm 0,002$$

$$\bar{X}_2 \pm 3s_2 = 0,302 \pm 0,003$$

Fig. 5.12: Carta control de una solución de acroleína (5,0 μ g/10,3mL)



**Tabla 5.12: Valores de absorbancia vs. número de mediciones
(10,0µg de acroleína/10,3mL de solución)**

Número de mediciones	Absorbancia x_3
Est-3-1	0,594
Est-3-2	0,592
Est-3-3	0,592
Est-3-4	0,592
Est-3-5	0,591
Est-3-6	0,593
Est-3-7	0,595
Est-3-8	0,591
Est-3-9	0,594
Est-3-10	0,592
Promedio (\bar{x}_3)	0.593
Desviación estándar (s_3)	0.001

$$2s_3 = 0,002$$

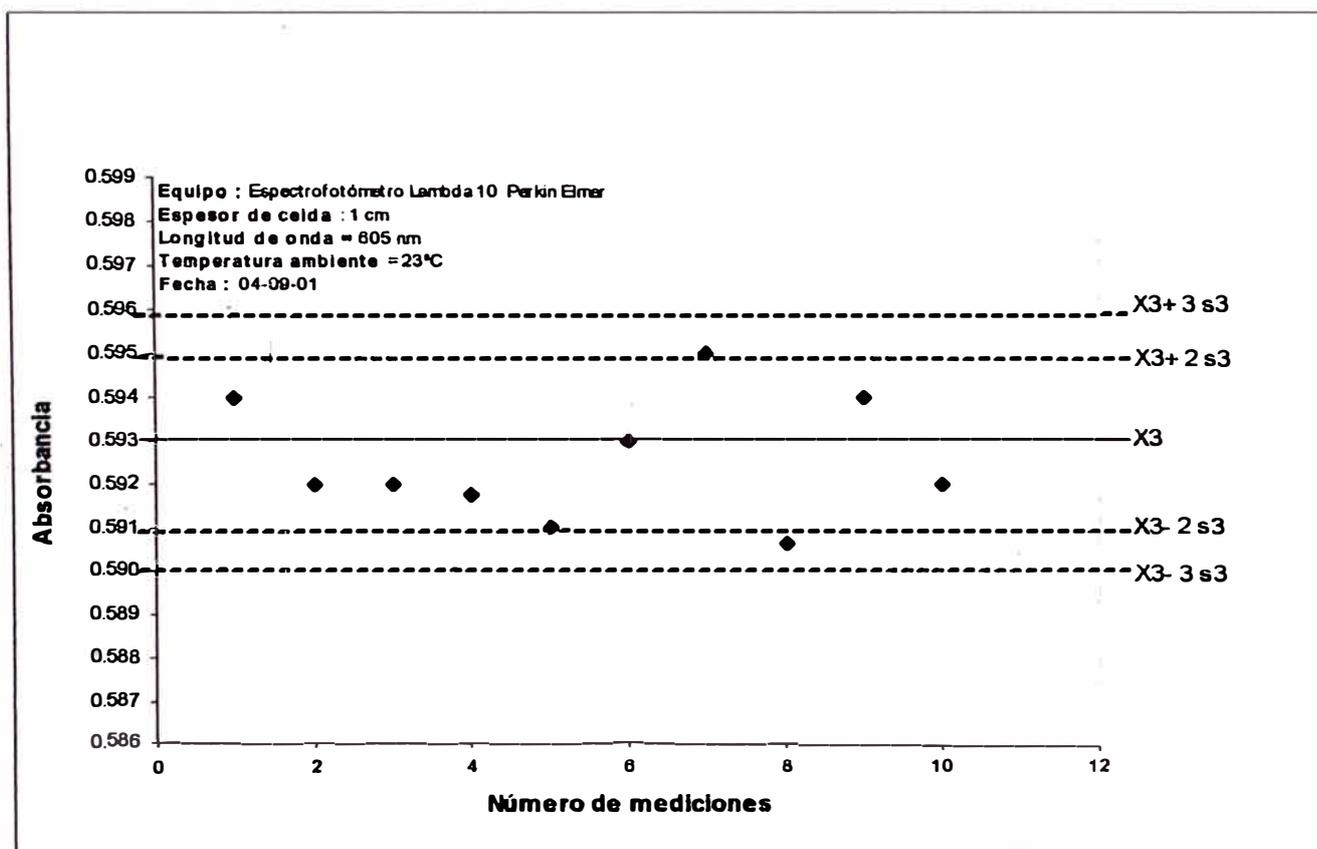
$$3s_3 = 0,003$$

Rango de dispersión de las lecturas

$$X_3 \pm 2s_3 = 0,593 \pm 0,002$$

$$\bar{X}_3 \pm 3s_3 = 0,593 \pm 0,003$$

Fig. 5.13: Carta control de una solución de acroleína (10,0 μ g/10,3mL)



**Tabla 5.13: Valores de absorbancia vs. número de mediciones
(20,0µg de acroleína/10,3mL de solución)**

Número de mediciones	Absorbancia x_4
Est-4-1	1,173
Est-4-2	1,171
Est-4-3	1,174
Est-4-4	1,172
Est-4-5	1,173
Est-4-6	1,173
Est-4-7	1,171
Est-4-8	1,172
Est-4-9	1,172
Est-4-10	1,172
Promedio (\bar{x}_4)	1.172
Desviación estándar (s_4)	0.001

$$2s_4 = 0,002$$

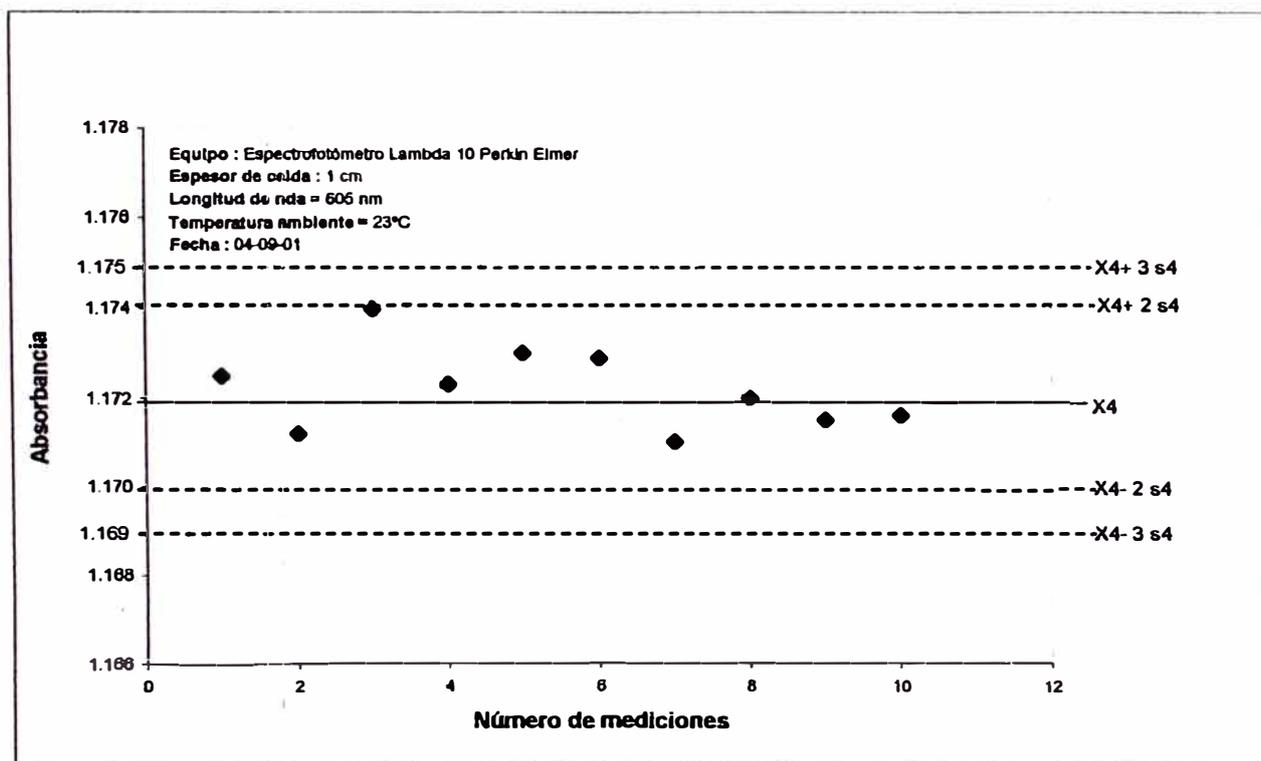
$$3s_4 = 0,003$$

Rango de dispersión de las lecturas

$$\bar{X}_4 \pm 2s_4 = 1,172 \pm 0,002$$

$$X_4 \pm 3s_4 = 1,172 \pm 0,003$$

Fig.5.14: Carta control de una solución de acroleína (20 μ g/10,3mL)



Los valores de la desviación estándar para cada solución, designados como $s_1=0,001$, $s_2=0,001$, $s_3=0,001$ y $s_4=0,001$, son similares y muestran un promedio (S) de 0.001 para el rango de concentración estudiada. Estos resultados indican que la reproducibilidad del método analítico es buena y la posible diferencia entre las desviaciones estándares se debería sólo a errores aleatorios.

5.1.7. CURVA DE CALIBRACIÓN Y ECUACIÓN DE REGRESIÓN.

Los valores de la absorbancia y la concentración se indican en la **Tabla 5.14** y su correspondiente gráfica en la **Fig. 5.15**.

Para determinar el coeficiente de correlación utilizaremos los datos de la **Tabla 5.15** y la ecuación:

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} = 0,999$$

Para obtener la ecuación de regresión se utilizan los valores que se indican en la **Tabla 5.15**, los cuales ayudarán a determinar la pendiente (m) y el intercepto (b) de la curva. Mediante las ecuaciones (1) y (2) [AnexoIII] se obtienen la pendiente de la curva de calibración, $m = 0,0588$ y el intercepto con el eje Y, $b = 0,0031$.

$$m = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{-----} \quad (1)$$

$$b = \bar{y} - m \bar{x} \quad \text{-----} \quad (2)$$

La representación gráfica de la curva de calibración, se expresa mediante la ecuación de regresión lineal:

$$Y = m X + b$$

donde:

- b = Intersección a la ordenada o del eje Y, 0,0031
- m = Pendiente de la curva de calibración, 0,0588
- x = Concentración de la acroleína.

Tabla 5.14: Valores de absorbancia vs. concentración para obtener la curva de calibración

Concentración (μg de acroleína/10,3ml)	Absorbancia
0,0	0,000
3,0	0,178
5,0	0,301
10,0	0,592
20,0	1,172

Fig. 5.15: Curva de calibración de una solución de acroleína a diferentes concentraciones

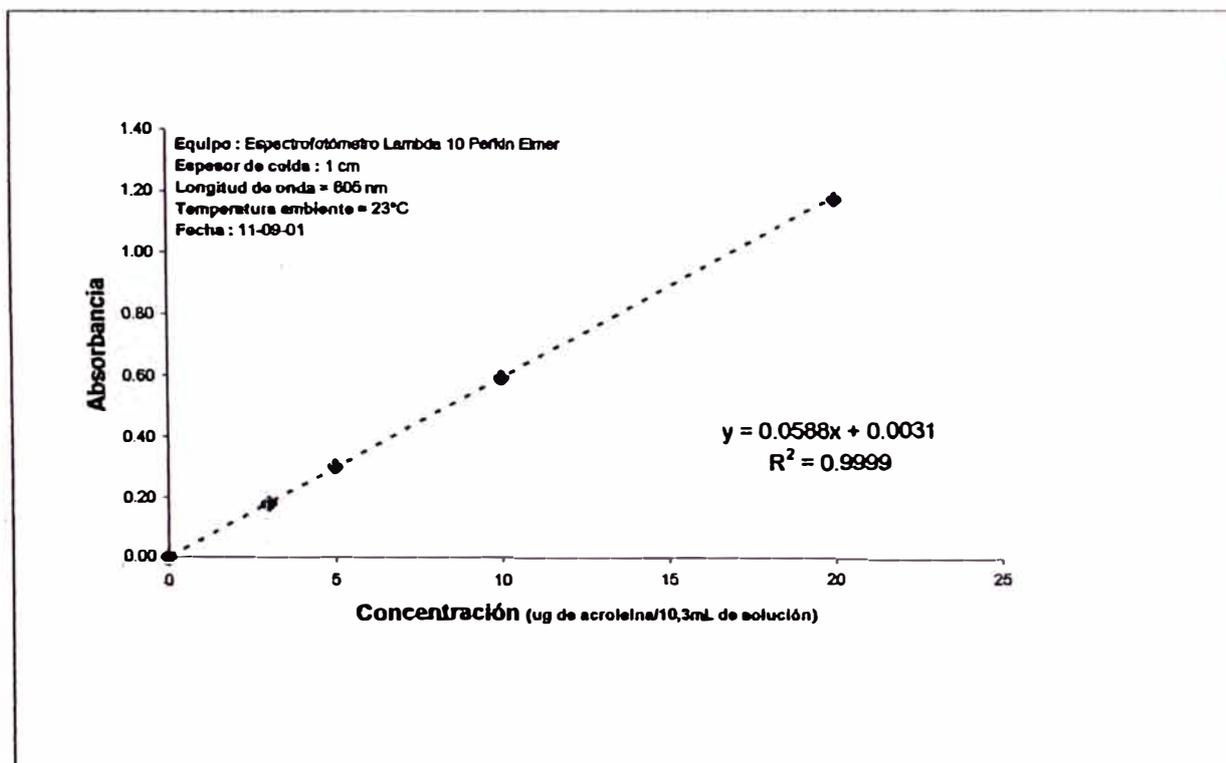


Tabla 5.15: Valores de concentración (μg de acroleína/10,3mL) y absorbancia de las soluciones de acroleína para el cálculo del coeficiente de correlación (r) y la ecuación de regresión de la curva de calibración.

Números	Concentración x_i	Absorbancia y_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$
1	0,0	0,000	-7,6	57,76	-0,45	0,20	3,41
2	3,0	0,178	-4,6	21,16	-0,27	0,07	1,24
3	5,0	0,301	-2,6	6,76	-0,15	0,02	0,38
4	10,0	0,592	2,4	5,76	0,14	0,02	0,34
5	20,0	1,178	12,4	153,76	0,72	0,52	8,97
Σ	38,0	2,243	0,0	245,2	0,00	0,84	14,35
\bar{x}	7,6						
\bar{y}		0,450					

Nota: \bar{x} : Promedio aritmético de los valores de concentración

\bar{y} : Promedio aritmético de los valores de absorbancia

5.1.8. ABSORTIVIDAD MOLAR DEL COMPUESTO AZUL ABSORBENTE

Los valores de concentración (C_j) y absorbancia (A_i) se indican en la **Tabla 5.16**, con los cuales podemos determinar la absorptividad molar de la solución absorbente.

La absorptividad molar para cada concentración de acroleína se obtiene de acuerdo a la ley de Beer utilizando la siguiente expresión:

$$\mathcal{E}_{\text{acroleína}} = \frac{A_i}{(C_j) \times (b)} \quad \text{-----} \quad (1)$$

donde A_i es la absorbancia, C_j es la concentración expresada en mol/L y $b = 1$ es el espesor de la celda expresada en cm. Los valores de absorptividad molar para cada solución se indican en la **Tabla 5.16**.

Tabla 5.16: Valores de concentración (mol/L de acroleína), absorbancia y absorptividad molar.

Concentración C_j (mol/L)x10 ⁻⁶	Absorbancia (A_i)	Absorptividad molar (\mathcal{E}_i) L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹
5,19	0,178	34 296,7
8,65	0,301	34 797,7
17,00	0,592	34 823,5
35,00	1,172	33 485,7
$\sum_{j=1}^4 C_j = 65,84$	$\sum_{i=1}^4 A_i = 2,243$	$\bar{\mathcal{E}}_{\text{acroleína}} = 34 350,9$

Además, se puede determinar la absorptividad molar promedio tal como lo indica la siguiente expresión:

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{acroleína}} = \frac{\sum_{i=1}^4 A_i}{(\sum_{i=1}^4 C_i) \times (b)} \quad \text{----- (2)}$$

donde $\sum_{i=1}^4 A_i$ es la sumatoria de las cuatro absorbancias, $\sum_{i=1}^4 C_i$ es la sumatoria de las cuatro concentraciones expresadas en mol/L y b es el espesor de la celda expresada en cm.

La absorptividad molar promedio se calcula a partir de los datos que se indican en la **Tabla 5.16.** y de la ecuación 2:

$$\bar{\mathcal{E}}_{\text{Acroleína}} = \frac{2,243}{(0,06584 \times 10^{-3} \text{ mol/L}) \times 1 \text{ cm}} = 34\,067,4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

El valor de la absorptividad molar promedio obtenida es un indicativo de que el compuesto es un absorbente muy fuerte, por lo que es posible medir bajas concentraciones de acroleína en las muestras, lo cual concuerda con el límite de detección obtenido en el ítem 4.1.5. que corresponde a 0.007 unidades de absorbancia (98.4 %T) para una solución de acroleína de concentración 0,01ug de acroleína /mL.

5.2. SISTEMA DE MUESTREO Y ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE CAPTACIÓN DE LA ACROLEÍNA

En total se analizaron 6 pruebas de captación, indicados en los esquemas correspondientes. Cada esquema describe la cantidad de acroleína inicial y remanente en el frasco generador y la cantidad de acroleína captada por la solución absorbente. Además, se indica los volúmenes iniciales y finales de cada solución contenidos en los frascos.

La eficiencia de captación del sistema de muestreo se expresa en porcentaje, cada prueba se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{B1}} + \mu\text{g}_{\text{acroleína}_{B2}}}{\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{G1}} - \mu\text{g}_{\text{acroleína}_{Gf}}} \cdot 100$$

Donde:

$\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{G1}}$ = Cantidad de acroleína inicial en el frasco generador.

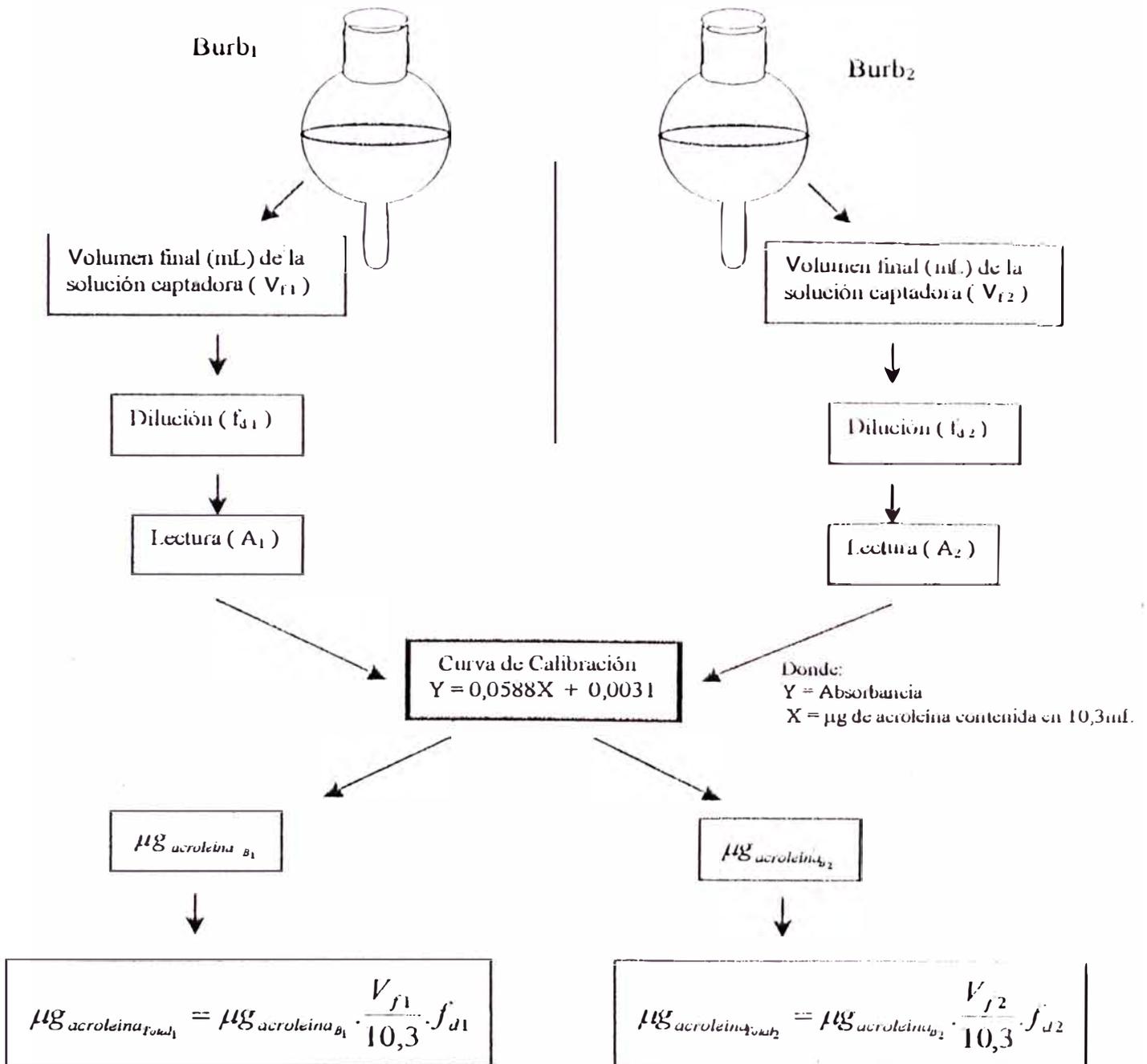
$\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{Gf}}$ = Cantidad de acroleína final en el frasco generador.

$\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{B1}}$ = Cantidad de acroleína en el primer frasco burbujeador colector al final de la prueba.

$\mu\text{g}_{\text{acroleína}_{B2}}$ = Cantidad de acroleína en el segundo frasco burbujeador colector al final de la prueba.

Una representación esquemática de la determinación de los μg de acroleína para cada frasco burbujeador y generador, se muestra como se indica abajo:

Representación esquemática



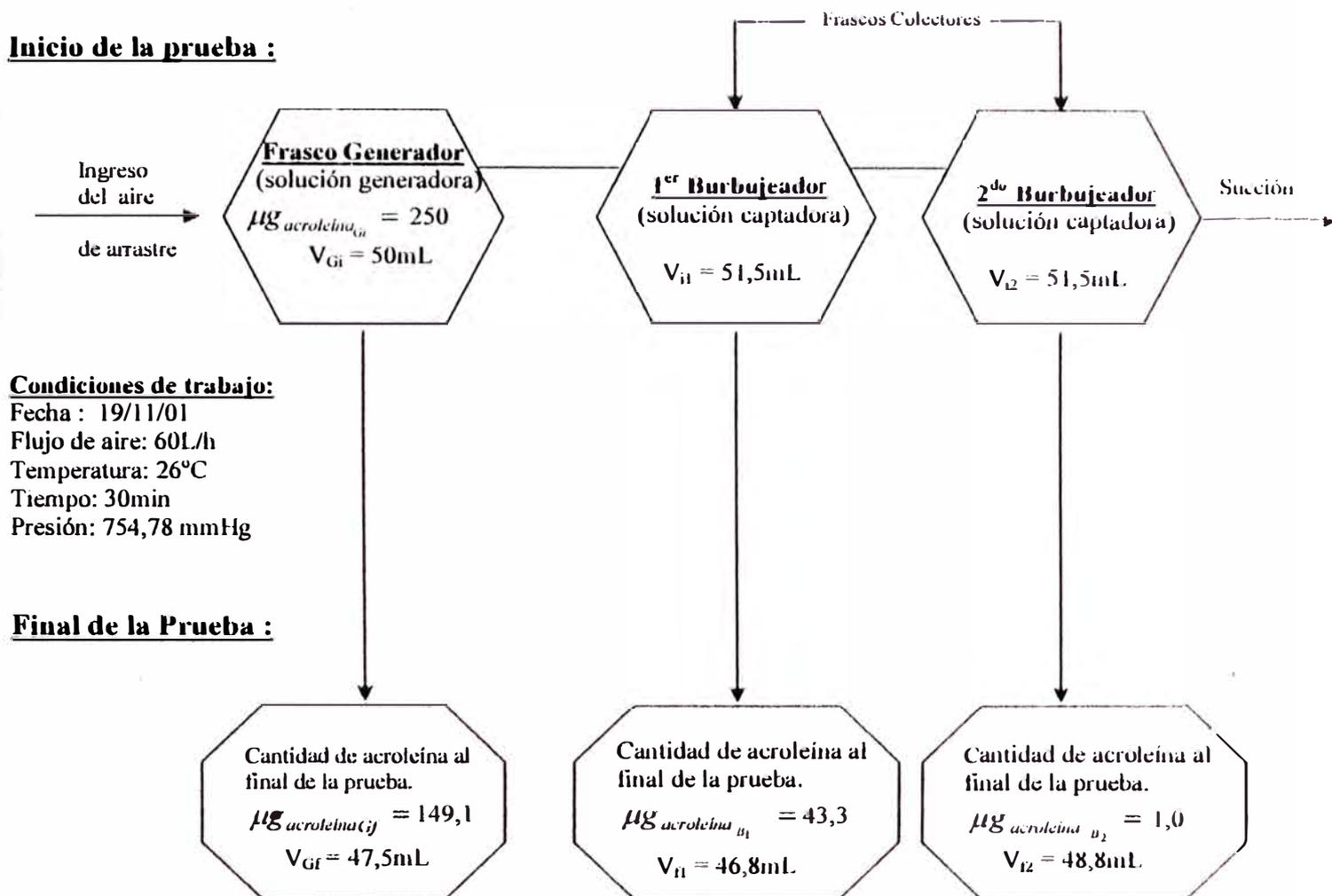
Donde:

V_f = Volumen final de la solución captadora al terminar la hora de burbujeo (mL)

f_d = Factor de dilución (si no se usa considerar f_d = 1)

A = Absorbancia que se obtiene con el espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 10, vs. el blanco de reactivos.

ESQUEMA 5.1: Primera prueba de la eficiencia de captación de acroleína



Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

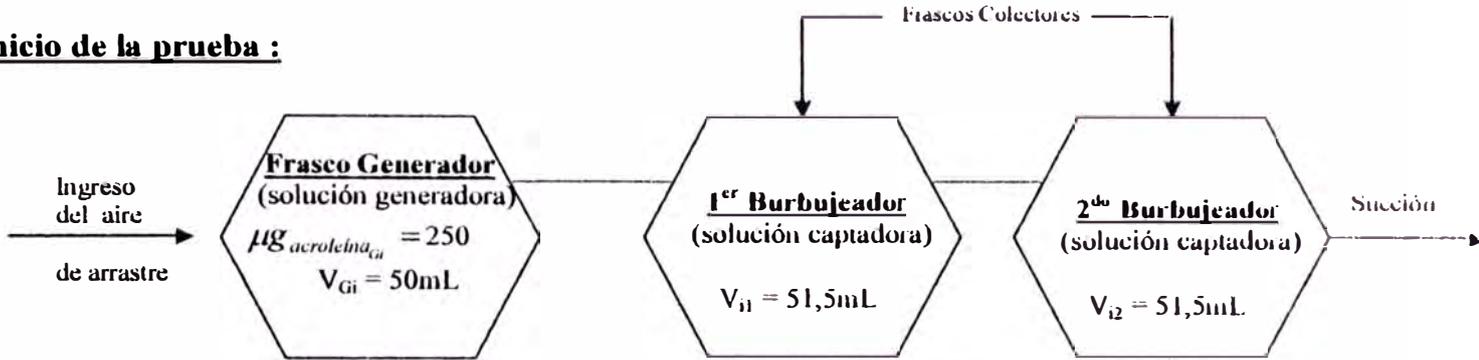
V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la primera prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{43,3 + 1,0}{(250,0 - 149,1)} \cdot 100 = \frac{44,3}{100,9} \cdot 100 = 43,9 \%$$

ESQUEMA 5.2: Segunda prueba de la eficiencia de captación de acroleína

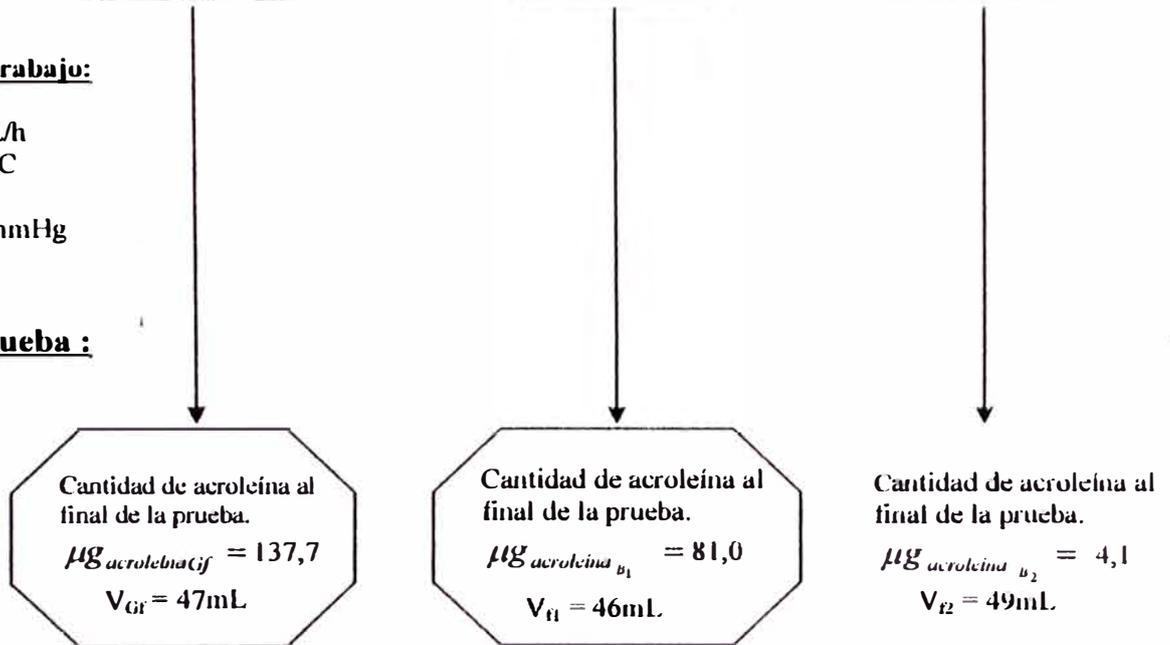
Inicio de la prueba :



Condiciones de trabajo:

Fecha : 19/11/01
 Flujo de aire: 60L/h
 Temperatura: 26°C
 Tiempo: 30min
 Presión: 754,78 mmHg

Final de la Prueba :



Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

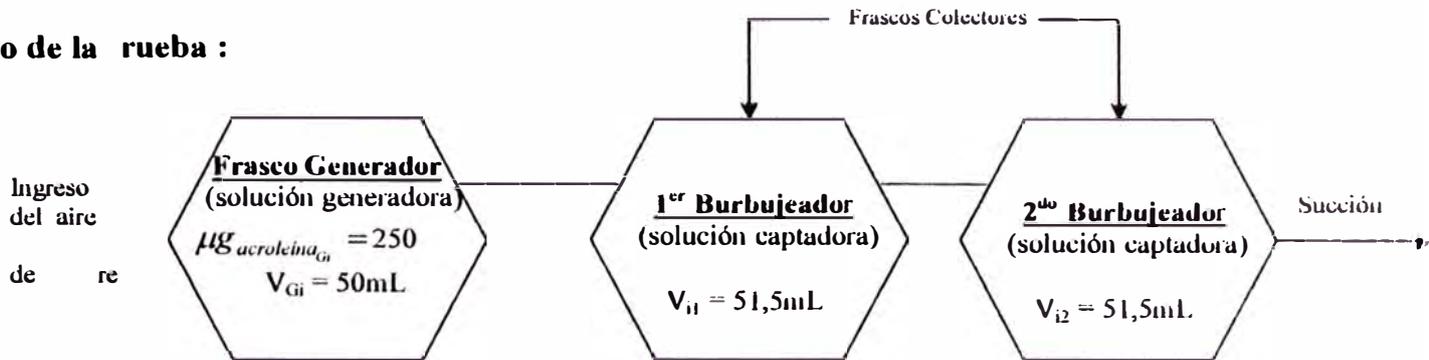
V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la segunda prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{81,0 + 4,1}{(250,0 - 137,7)} \cdot 100 = \frac{85,1}{112,3} \cdot 100 = 75,8 \%$$

ESQUEMA 5.3: Tercera prueba de la eficiencia de captación de acroleína

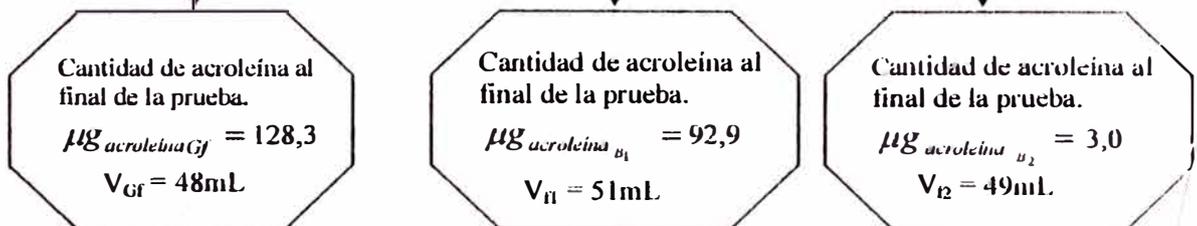
Inicio de la prueba :



Condición de trabajo:

Fecha : 19/ 1/0
 Flujo de air : 60
 Temperatura : 26 C
 Tiempo: 3 min
 Presión: 7 4,78 mHg

Final de la Prueba :



Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

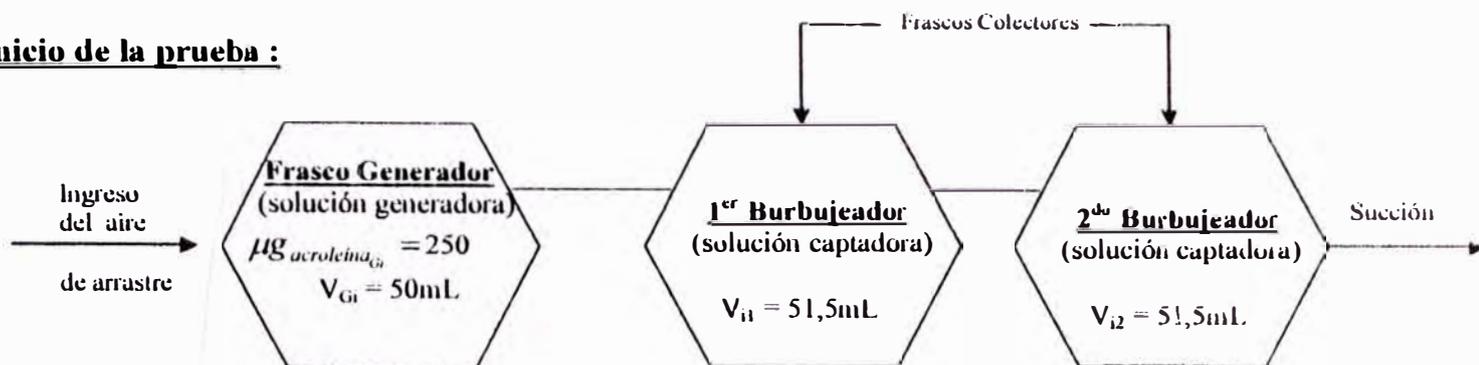
V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la tercera prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{92,9 + 3,0}{(250,0 - 128,3)} \cdot 100 = \frac{95,9}{121,7} \cdot 100 = 78,8 \%$$

ESQUEMA 5.4: Cuarta prueba de la eficiencia de captación de acroleína

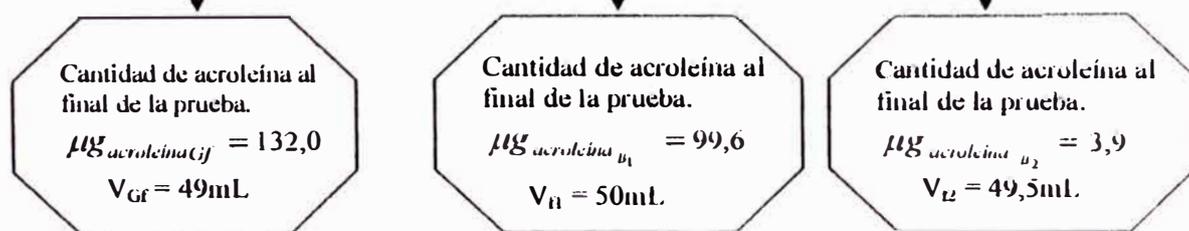
Inicio de la prueba :



Condiciones de trabajo:

Fecha : 19/11/01
 Flujo de aire: 60L/h
 Temperatura: 26°C
 Tiempo: 30min
 Presión: 754,78 mmHg

Final de la Prueba :



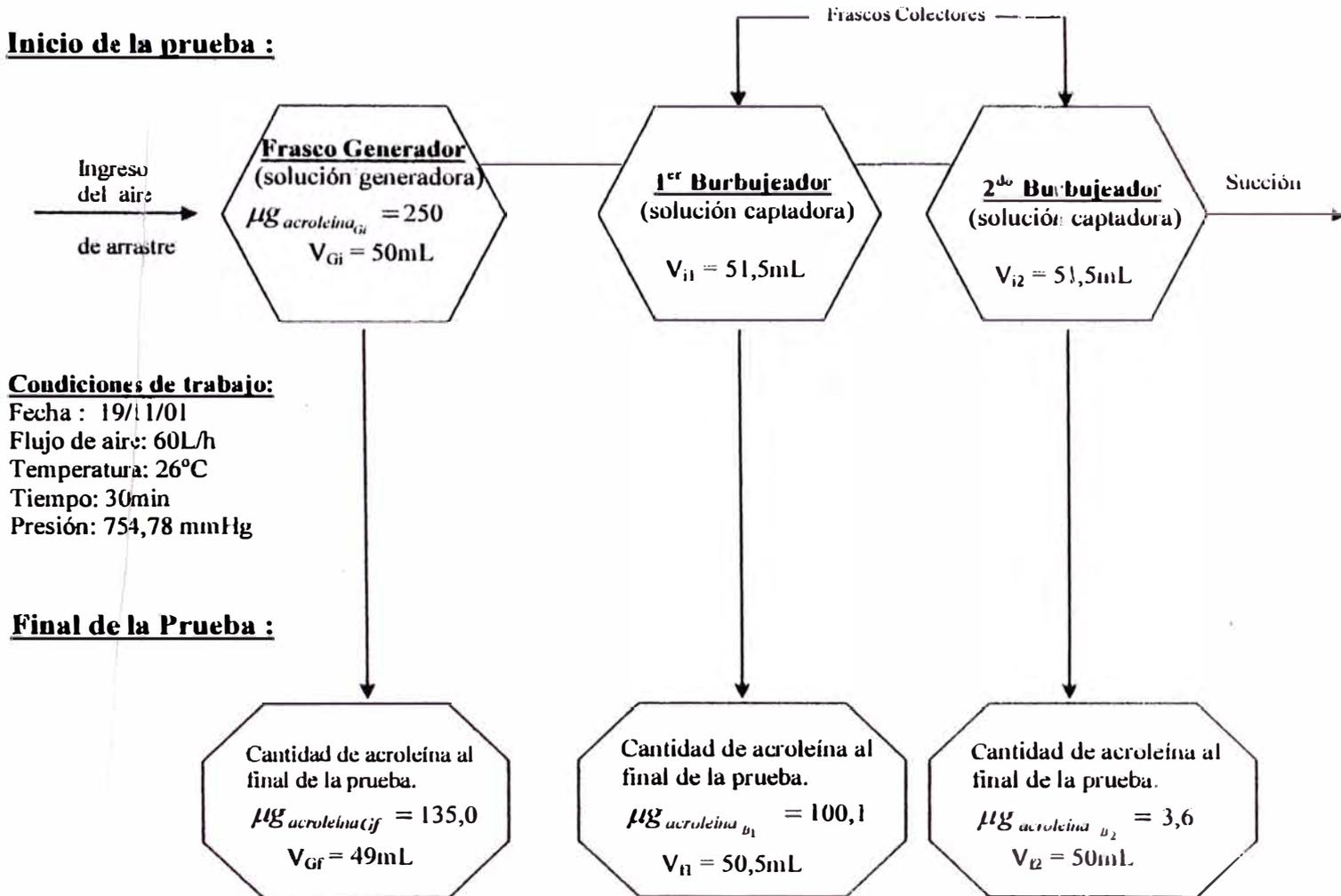
Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la cuarta prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{96,6 + 3,9}{(250,0 - 132,0)} \cdot 100 = \frac{103,5}{118} \cdot 100 = 87,7 \%$$

ESQUEMA 5.5: Quinta prueba de la eficiencia e captación de acroleína



Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

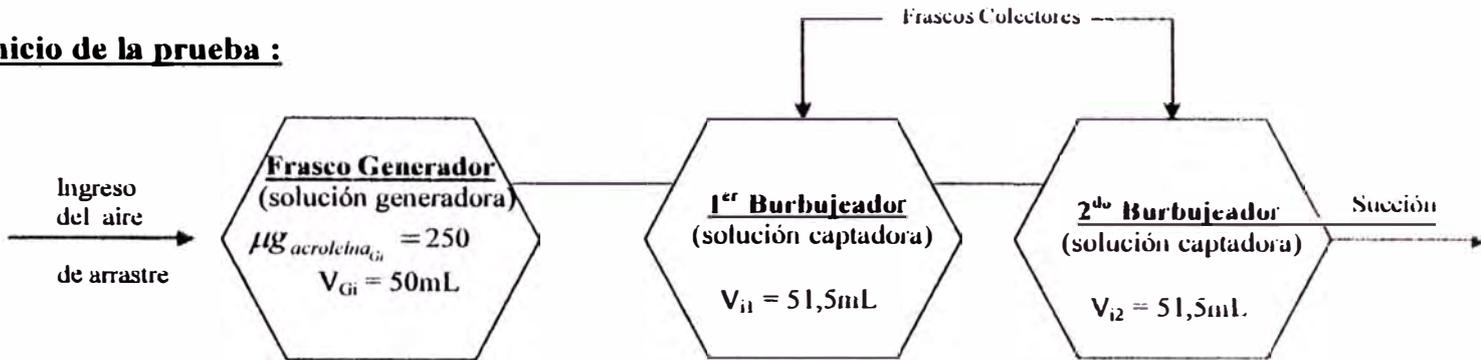
V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la quinta prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{100,1 + 3,6}{(250,0 - 135,0)} \cdot 100 = \frac{103,7}{115} \cdot 100 = 90,1\%$$

ESQUEMA 5.6: Sexta prueba de la eficiencia de captación de acroleína

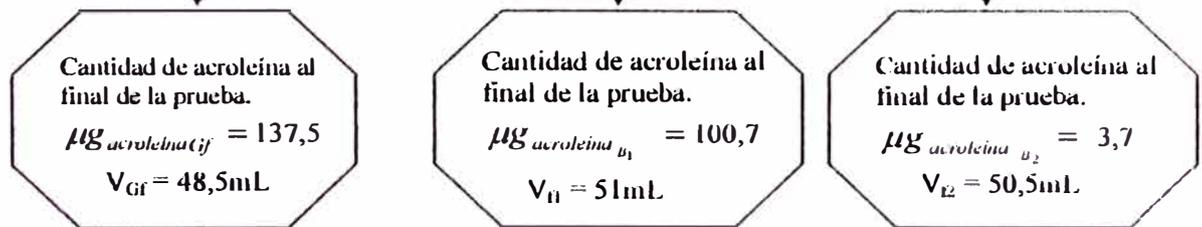
Inicio de la prueba :



Condiciones de trabajo:

Fecha : 19/11/01
 Flujo de aire: 60L/h
 Temperatura: 26°C
 Tiempo: 30min
 Presión: 754,78 mmHg

Final de la Prueba :



Donde: V_{Gi} , V_{i1} y V_{i2} son los volúmenes iniciales de los frascos

V_{Gf} , V_{f1} y V_{f2} son los volúmenes finales de los frascos

Cálculo del porcentaje de eficiencia de captación de la sexta prueba

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{100,7 + 3,7}{(250,0 - 137,5)} \cdot 100 = \frac{104,4}{112,5} \cdot 100 = 92,8 \%$$

Tabla 5.17: Cuadro resumen de los resultados de las seis pruebas para la determinación de la eficiencia de captación de acroleína en el sistema de muestreo.

Nº de Pruebas	Flujo del Aire (L/h)	Tiempo (min.)	% de Eficiencia
1	60	30	43,9
2	60	60	75,8
3	60	60	78,8
4	30	60	87,7
5	40	60	90,1
6	40	60	92,8

Se puede observar que la eficiencia de captación del sistema de muestreo aumenta cuando disminuye el flujo de aire de ingreso a los tubos burbujeadores, tal efecto es debido a que el ingreso de aire es lento y no se corre el riesgo de pérdida a través de la trampa del sistema. La eficiencia es un indicativo de que los resultados obtenidos en los análisis son confiables.

5.3. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ACROLEÍNA EN LOS GASES DE COMBUSTIÓN DE UN MOTOR DIESEL

Los valores obtenidos de las pruebas realizadas durante todo el cronograma de trabajo están indicadas en la **Tabla 5.18**.

Para determinar la concentración de la acroleína en los gases de combustión recolectados para cada prueba, se ejecutan los siguientes pasos:

- La cantidad de acroleína (μg) encontrada en cada uno de los dos burbujeadores en serie se suman para obtener la cantidad total de acroleína contenidos en los 40L de gas de combustión captado en el tren de muestreo. Este procedimiento se realizó para cada prueba y se representa como sigue:

$$\frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína}}(\text{total})}{V_{\text{gas}_{\text{captado}}}} = \frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína}}(\text{Burb}_1) + \mu\text{g}_{\text{acroleína}}(\text{Burb}_2)}{V_{\text{gas}_{\text{captado}}}}$$

Donde:

$\mu\text{g}_{\text{acroleína}}(\text{Burb}_1)$ = microgramos de acroleína en el primer burbujeador

$\mu\text{g}_{\text{acroleína}}(\text{Burb}_2)$ = microgramos de acroleína en el segundo burbujeador

$V_{\text{gas}_{\text{captado}}}$ = volumen de gas captado en el tren de muestreo, 40L .

- Para determinar el volumen del gas de combustión que fue captado durante una hora en el tren de muestreo, se multiplica el valor del caudal (40L/h) con que trabajó la bomba de succión y el tiempo que duró el burbujeo, obteniendo 40L de gas captado.
- La concentración de acroleína que está contenida en los gases de combustión de un motor diesel se expresan en $\mu\text{g}/\text{L}$ de gas.

- Para expresar la concentración de acroleína en ppm, se puede hacer uso de la siguiente fórmula:

$$ppm = \left(\frac{\mu g_{\text{acroleína (total)}}}{V_{\text{gas captado}}} \right) \cdot \frac{\bar{V}}{PM}$$

Donde:

$$\left(\frac{\mu g_{\text{acroleína (total)}}}{V_{\text{gas captado}}} \right) = \text{microgramos de acroleína por litro de gas a } 25^{\circ}\text{C y } 760\text{mmHg.}$$

\bar{V} = volumen molar (24,45L) de cualquier gas a 25°C y 760mmHg.

PM = peso molecular de la acroleína (56,06).

Como se puede observar en la fórmula anterior, el volumen que ocupa 1mol de cualquier gas es de 24,45L a 25°C y 760mmHg. Debido a las diferentes condiciones ambientales durante las pruebas experimentales se hace una corrección del volumen molar a las condiciones de trabajo [anexoIV].

Condiciones ambientales de trabajo

Presión (mmHg)	Temperatura (°C)	Volumen molar ^a Corregido (L/mol)
754,75	23,0	24,46
754,7	24,0	24,54
754,68	23,5	24,50
755,25	24,0	24,52
754,90	23,5	24,49
754,90	23,5	24,49
755,15	24,0	24,53
755,15	23,0	24,44

^a anexo IV

Por lo expuesto anteriormente, la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

$$ppm = \left(\frac{\mu g_{\text{acroleína}} (\text{burb}_1) + \mu g_{\text{acroleína}} (\text{burb}_2)}{V_{\text{gas captado}}} \right) \cdot \frac{\bar{V}_{\text{corregido}}}{PM}$$

Donde:

$\bar{V}_{\text{corregido}}$ = Volumen molar corregido a las condiciones de trabajo.

A través del siguiente ejemplo se calcula la cantidad de acroleína (ppm) obtenida en la primera prueba (**Tabla 5.18**) utilizando la ecuación anterior.

$$ppm = \left(\frac{50,5 \mu g_{\text{acroleína}} + 1,5 \mu g_{\text{acroleína}}}{40 L} \right) \cdot \frac{24,46 \frac{L}{mol}}{56,06 \frac{g}{mol}} = 0,5$$

Tabla 5.18: Valores experimentales obtenidos de la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel.

Pruebas	Volumen Final (Vf)	Factor de dilución (Fd)	Absorbancia	$\frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína}}}{10,3\text{mL}}$ (curva de calibración)	$\mu\text{g}_{\text{acroleína}}$ Total	V_{gas} (L)	PM ($\mu\text{g}/\mu\text{mol}$)	Concentración (ppm)
1	Burb-1	50,0	-	0,613	10,4	40	56,06	0,5
	Burb-2	51,0	-	0,019	0,3			
2	Burb-1	51,0	x5	0,623	10,5	40	56,06	3,0
	Burb-2	50,8	-	0,061	1,0			
3	Burb-1	49,5	x2	0,479	8,1	40	56,06	0,9
	Burb-2	50,5	-	0,019	0,3			
4	Burb-1	51,0	x5	0,636	10,8	40	56,06	3,0
	Burb-2	50,0	-	0,040	0,6			
5	Burb-1	50,5	x2	0,709	12,0	40	56,06	1,3
	Burb-2	50,5	-	0,051	0,8			
6	Burb-1	51,0	x5	0,774	13,1	40	56,06	3,7
	Burb-2	50,0	-	0,063	1,0			
7	Burb-1	50,0	x5	0,480	8,1	40	56,06	2,2
	Burb-2	50,1	-	0,022	0,3			
8	Burb-1	49,5	x2	0,760	12,9	40	56,06	1,4
	Burb-2	50,0	-	0,057	0,9			

5.4. RELACIÓN ENTRE LA VELOCIDAD DEL MOTOR DIESEL Y LA CONCENTRACIÓN DE LA ACROLEÍNA.

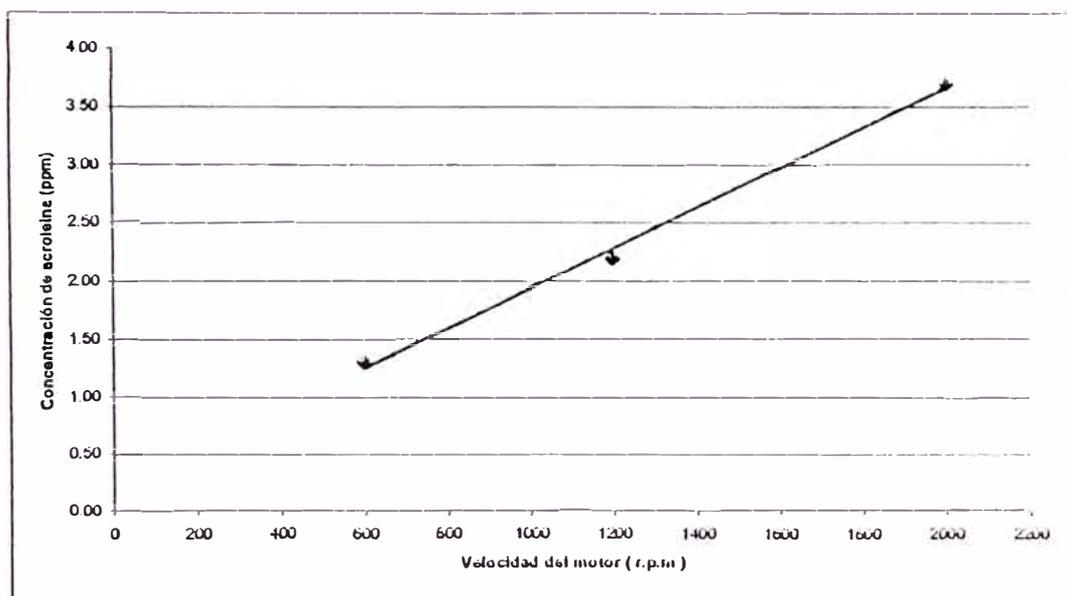
Los valores experimentales de la velocidad del motor (rpm) y la concentración de acroleína (ppm) se indican en la **Tabla 5.19**, con los cuales se obtiene la **Fig. 5.16**, donde se observa que el aumento de la concentración de la acroleína y la velocidad del motor (rpm) se puede relacionar con la oxidación del aceite lubricante que ingresa a la cámara de combustión, debido a que este es el responsable del 33% de humo. Cuando aumenta la velocidad del motor, la presión del aceite y el nivel de vacío en la cámara de combustión aumentan, ingresa mayor cantidad de aceite a la cámara de combustión. Durante las pruebas se puede detectar cierto consumo de aceite en el cárter después del funcionamiento del motor y además, el motor más próximo a realizar un cambio de aceite produce una mayor emisión de acroleína. Por lo expuesto anteriormente y por otros factores que están fuera del alcance de este trabajo se puede afirmar que al aumentar la velocidad se incrementa la emisión de acroleína.

Los resultados de la concentración de acroleína (ppm) no se pueden comparar con las normas, ya que éstas se refieren a concentraciones en el aire y lo que se ha encontrado experimentalmente es la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel.

Tabla 5.19: Datos obtenidos de la velocidad del motor (rpm) y la concentración de la acroleína (ppm).

Velocidad del motor (rpm)	Concentración de acroleína (ppm)
600	1,30
1200	2,20
2000	3,35

Fig. 5.16: Relación entre la velocidad del motor vs. la concentración de la acroleína.



5.5. INTERFERENCIA DEL FORMALDEHÍDO EN EL MÉTODO COLORIMÉTRICO DEL 4-HEXILRESORCINOL

Los valores de absorbancia vs. longitud de onda obtenidos para cada solución de formaldehído se registran en la **Tabla 5.20** y además, se presenta la curva de absorción en la **Fig. 5.17**.

Tabla 5.20: Valores de absorbancia vs. longitud de onda del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formalaldehído)	Absorbancia _(formalaldehído)
700	0,003	0,019
699	0,003	0,019
698	0,003	0,019
697	0,003	0,019
696	0,003	0,020
695	0,003	0,020
694	0,003	0,020
693	0,003	0,020
692	0,003	0,020
691	0,003	0,020
690	0,003	0,020
689	0,003	0,020
688	0,003	0,020
687	0,003	0,020
686	0,003	0,021
685	0,003	0,021
684	0,003	0,021
683	0,004	0,020
682	0,004	0,020
681	0,004	0,020
680	0,004	0,020
679	0,004	0,020
678	0,004	0,020
677	0,004	0,020
676	0,004	0,020
675	0,004	0,021

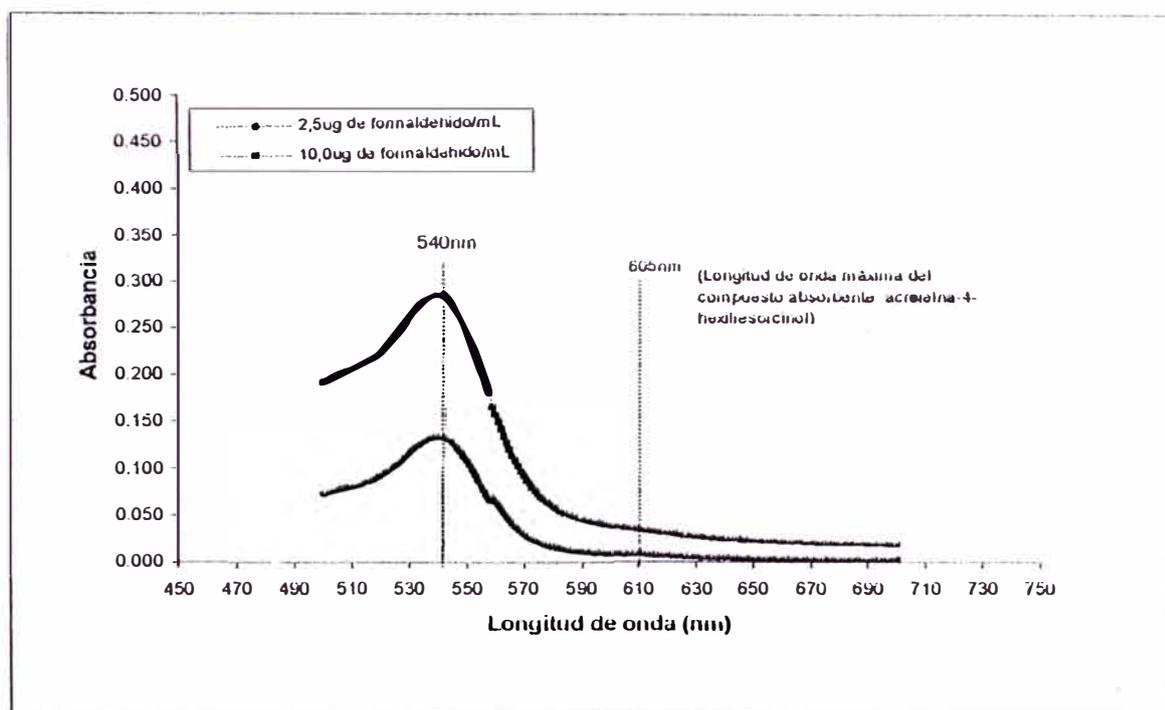
Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(formaldehído)
674	0,004	0,021
673	0,004	0,021
672	0,004	0,021
671	0,004	0,021
670	0,004	0,021
669	0,004	0,021
668	0,004	0,021
667	0,004	0,022
666	0,004	0,022
665	0,004	0,022
664	0,004	0,022
663	0,004	0,022
662	0,004	0,022
661	0,004	0,022
660	0,004	0,022
659	0,005	0,022
658	0,005	0,022
657	0,005	0,023
656	0,005	0,023
655	0,005	0,023
654	0,005	0,023
653	0,005	0,023
652	0,005	0,023
651	0,005	0,023
650	0,005	0,023
649	0,005	0,024
648	0,005	0,024
647	0,005	0,024
646	0,005	0,024
645	0,005	0,024
644	0,005	0,025
643	0,005	0,025
642	0,005	0,025
641	0,005	0,025
640	0,005	0,025
639	0,005	0,026
638	0,005	0,026
637	0,005	0,026
636	0,006	0,026
635	0,006	0,026
634	0,006	0,027
633	0,006	0,027
632	0,006	0,027
631	0,006	0,027
630	0,006	0,028

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(0,1mm de espesor)	Absorbancia _(0,1mm de espesor)
629	0,006	0,028
628	0,006	0,028
627	0,006	0,029
626	0,007	0,029
625	0,007	0,029
624	0,007	0,030
623	0,007	0,030
622	0,007	0,031
621	0,008	0,031
620	0,008	0,031
619	0,008	0,032
618	0,008	0,032
617	0,008	0,032
616	0,008	0,033
615	0,008	0,033
614	0,008	0,033
613	0,009	0,034
612	0,009	0,034
611	0,009	0,035
610	0,009	0,035
609	0,009	0,036
608	0,009	0,036
607	0,009	0,036
606	0,009	0,037
605	0,009	0,037
604	0,009	0,038
603	0,010	0,038
602	0,010	0,038
601	0,010	0,039
600	0,010	0,039
599	0,010	0,040
598	0,010	0,040
597	0,010	0,041
596	0,010	0,041
595	0,011	0,042
594	0,011	0,043
593	0,011	0,043
592	0,011	0,044
591	0,012	0,045
590	0,012	0,046
589	0,012	0,047
588	0,012	0,048
587	0,013	0,049
586	0,013	0,050
585	0,013	0,051

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(0,1mm de espesor)	Absorbancia _(1,0mm de espesor)
584	0,014	0,052
583	0,015	0,054
582	0,015	0,056
581	0,016	0,058
580	0,017	0,060
579	0,017	0,062
578	0,018	0,064
577	0,019	0,067
576	0,020	0,069
575	0,022	0,072
574	0,023	0,076
573	0,025	0,080
572	0,026	0,083
571	0,028	0,087
570	0,030	0,092
569	0,033	0,097
568	0,035	0,102
567	0,038	0,107
566	0,041	0,113
565	0,045	0,120
564	0,048	0,126
563	0,052	0,134
562	0,056	0,141
561	0,060	0,149
560	0,065	0,157
559	0,070	0,165
558	0,066	0,181
557	0,071	0,190
556	0,076	0,198
555	0,082	0,207
554	0,087	0,215
553	0,093	0,224
552	0,098	0,232
551	0,103	0,240
550	0,108	0,247
549	0,113	0,254
548	0,117	0,261
547	0,121	0,267
546	0,124	0,272
545	0,127	0,276
544	0,130	0,280
543	0,132	0,283
542	0,133	0,285
541	0,134	0,286
540	0,134	0,286
539	0,134	0,286

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(formaldehído)
538	0,134	0,285
537	0,133	0,284
536	0,131	0,281
535	0,129	0,279
534	0,127	0,276
533	0,125	0,272
532	0,123	0,269
531	0,120	0,265
530	0,117	0,261
529	0,114	0,257
528	0,112	0,252
527	0,109	0,248
526	0,106	0,244
525	0,104	0,241
524	0,101	0,237
523	0,099	0,233
522	0,097	0,230
521	0,095	0,227
520	0,093	0,224
519	0,091	0,221
518	0,090	0,219
517	0,088	0,217
516	0,087	0,215
515	0,086	0,213
514	0,085	0,212
513	0,084	0,210
512	0,083	0,209
511	0,082	0,207
510	0,082	0,206
509	0,081	0,205
508	0,080	0,203
507	0,079	0,202
506	0,079	0,201
505	0,078	0,199
504	0,077	0,198
503	0,076	0,196
502	0,075	0,195
501	0,074	0,193
500	0,073	0,192

Fig. 5.17: Curva de absorción del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol, para ver la posible interferencia.



Como podemos observar en la curva de absorción del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol , la máxima absorbancia del compuesto que forma el formaldehído y el 4-hexilresorcinol se presenta a 540nm, que se encuentra muy distante de la longitud de onda máxima ($\lambda_{m\grave{a}x.}$) 605nm del compuesto azul absorbente.

La **Tabla 5.21**, presenta la absortividad molar del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol a la longitud de onda máxima de 605nm.

Tabla 5.21 : Valores de absortividad molar para el sistema formaldehído-4-hexilresorcinol a 605nm ($\lambda_{m\grave{a}x.}$).

Nº de pruebas	Concentración (μg de formaldehído/mL)	Concentración (mol de formaldehído /L.) $\times 10^{-4}$	Absorbancia	ϵ (L .mol ⁻¹ . cm ⁻¹)
02	2,50	0,83	0,009	108,4
02	10,00	3,33	0,037	111,1

La absortividad molar promedio del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol es:

$$E_{\text{formaldehído}(605\text{nm})} = 109,75 \text{ L. mol}^{-1}. \text{ cm}^{-1}$$

La absortividad molar del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol con respecto al compuesto azul absorbente acroleína-4-hexilresorcinol es pequeña de manera tal que su interferencia no es significativa para al método colorimétrico del 4-hexilresorcinol.

Como dato adicional establecemos la relación entre las dos absorptividades molares promedio obtenidas tanto para la acroleína como para el formaldehído, a 605nm, tal como sigue:

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{formaldehído}}}{\mathcal{E}_{\text{acroleína}}} = \frac{109,75 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{cm}^{-1}}{34158,6 \text{ mol}^{-1} \times \text{L} \times \text{cm}^{-1}} = 3,2 \times 10^{-3}$$

La relación obtenida nos indica que para igual concentración de formaldehído y acroleína, la interferencia causada por el formaldehído, está en el orden del 0,32%, lo cual es insignificante.

En la **Tabla 5.22** se indica los valores de absorbancia vs. longitud de onda y en la **Fig. 5.18** las curvas de absorción de dos soluciones de la misma concentración de formaldehído y acroleína, que fueron analizadas según el procedimiento descrito en el ítem 4.1.1., en el cual podemos observar la insignificante interferencia del formaldehído cuando se esté evaluando la acroleína en los gases de combustión de un motor diesel, a una longitud de onda máxima de 605nm.

Tabla 5.22: Valores de absorbancia vs. longitud de onda del sistema formaldehído-4-hexilresorcinol

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(acroleína)
700	0,001	0,004
699	0,001	0,004
698	0,001	0,004
697	0,001	0,004
696	0,001	0,004
695	0,001	0,004
694	0,001	0,004
693	0,001	0,004
692	0,001	0,004
691	0,001	0,005
690	0,001	0,005
689	0,001	0,005
688	0,001	0,005
687	0,001	0,005
686	0,001	0,005
685	0,001	0,005
684	0,001	0,005
683	0,002	0,004
682	0,002	0,004
681	0,002	0,004
680	0,002	0,004
679	0,002	0,004
678	0,002	0,004
677	0,002	0,004
676	0,002	0,004
675	0,002	0,004
674	0,002	0,004
673	0,002	0,004
672	0,002	0,004
671	0,002	0,004
670	0,002	0,004
669	0,002	0,004
668	0,002	0,004
667	0,002	0,004
666	0,002	0,004
665	0,002	0,005
664	0,002	0,005
663	0,002	0,006
662	0,002	0,006
661	0,002	0,006
660	0,002	0,007

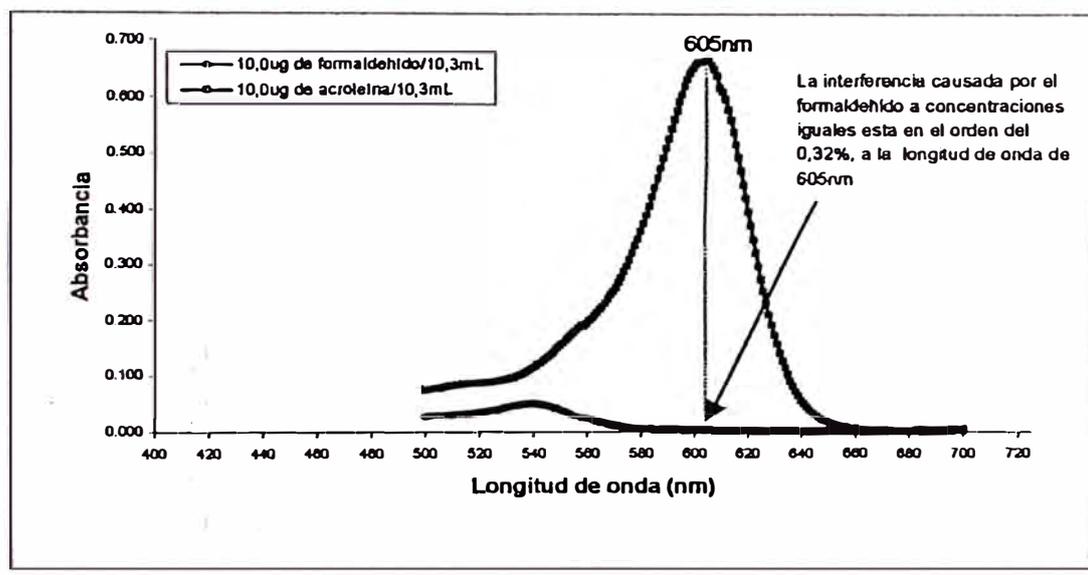
Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(acroleína)
659	0,002	0,007
658	0,002	0,008
657	0,002	0,008
656	0,002	0,009
655	0,002	0,010
654	0,002	0,011
653	0,002	0,013
652	0,002	0,014
651	0,002	0,016
650	0,002	0,018
649	0,002	0,020
648	0,002	0,023
647	0,002	0,026
646	0,002	0,029
645	0,002	0,032
644	0,002	0,037
643	0,002	0,041
642	0,002	0,046
641	0,002	0,052
640	0,002	0,059
639	0,002	0,066
638	0,002	0,074
637	0,002	0,083
636	0,002	0,093
635	0,002	0,104
634	0,002	0,117
633	0,002	0,129
632	0,002	0,144
631	0,002	0,159
630	0,002	0,176
629	0,002	0,194
628	0,002	0,213
627	0,002	0,233
626	0,003	0,253
625	0,003	0,275
624	0,003	0,298
623	0,003	0,322
622	0,003	0,346
621	0,003	0,371
620	0,003	0,396
619	0,003	0,420
618	0,003	0,445
617	0,003	0,470
616	0,003	0,494
615	0,003	0,517
614	0,003	0,539

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(acroleína)
613	0,003	0,560
612	0,003	0,579
611	0,003	0,597
610	0,003	0,610
609	0,003	0,617
608	0,003	0,639
607	0,003	0,649
606	0,003	0,657
605	0,003	0,666
604	0,003	0,665
603	0,004	0,664
602	0,004	0,663
601	0,004	0,663
600	0,004	0,658
599	0,004	0,651
598	0,004	0,642
597	0,004	0,632
596	0,004	0,620
595	0,004	0,607
594	0,004	0,593
593	0,004	0,578
592	0,004	0,561
591	0,004	0,545
590	0,004	0,528
589	0,004	0,510
588	0,004	0,493
587	0,005	0,475
586	0,005	0,457
585	0,005	0,440
584	0,005	0,423
583	0,006	0,407
582	0,006	0,391
581	0,006	0,375
580	0,006	0,361
579	0,006	0,347
578	0,007	0,334
577	0,007	0,322
576	0,008	0,310
575	0,008	0,299
574	0,009	0,288
573	0,010	0,279
572	0,010	0,270
571	0,011	0,261
570	0,012	0,254
569	0,013	0,247
568	0,014	0,240

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(acroleína)
567	0,015	0,234
566	0,016	0,228
565	0,017	0,222
564	0,019	0,217
563	0,020	0,211
562	0,022	0,206
561	0,023	0,201
560	0,025	0,196
559	0,027	0,191
558	0,026	0,193
557	0,028	0,189
556	0,030	0,184
555	0,032	0,179
554	0,034	0,174
553	0,036	0,170
552	0,038	0,165
551	0,040	0,160
550	0,042	0,156
549	0,044	0,151
548	0,045	0,147
547	0,047	0,142
546	0,048	0,138
545	0,049	0,134
544	0,050	0,130
543	0,051	0,126
542	0,052	0,123
541	0,052	0,119
540	0,052	0,116
539	0,052	0,113
538	0,052	0,110
537	0,051	0,108
536	0,051	0,105
535	0,050	0,103
534	0,049	0,101
533	0,049	0,099
532	0,048	0,098
531	0,047	0,097
530	0,046	0,095
529	0,044	0,094
528	0,043	0,093
527	0,042	0,093
526	0,041	0,092
525	0,040	0,091
524	0,039	0,091
523	0,038	0,091
522	0,038	0,090

Longitud de onda (nm)	Absorbancia _(formaldehído)	Absorbancia _(acroleína)
521	0,037	0,090
520	0,036	0,089
519	0,035	0,089
518	0,035	0,089
517	0,034	0,089
516	0,034	0,088
515	0,033	0,088
514	0,033	0,087
513	0,033	0,086
512	0,032	0,086
511	0,032	0,085
510	0,032	0,084
509	0,031	0,084
508	0,031	0,083
507	0,031	0,082
506	0,031	0,081
505	0,030	0,080
504	0,030	0,079
503	0,029	0,078
502	0,029	0,077
501	0,029	0,076
500	0,028	0,075

Fig. 5.18: Curva de absorción del sistema formaldehído y acroleína con el 4-hexilresorcinol.



CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES

- 6.1.1. Se ha evaluado los principales parámetros para la estandarización del método colorimétrico del 4-hexilresorcinol. Obteniéndose, una longitud de onda máxima de 605nm, rango de calibración de 0,25 a 2,5µg acroleína/mL, límite de detección de 0,01µg de acroleína/mL, una alta reproducibilidad, linealidad del 99,9% y una absorptividad molar de 34 067,4 mol⁻¹. L. cm⁻¹. Este método se utilizó en la determinación de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel.
- 6.1.2. Se ha determinado que el sistema de muestreo con dos burbujeadores tipo EPA garantiza una alta eficiencia de captación de acroleína del 92,8%. Este sistema se utilizó para la captación de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel, obteniéndose una concentración máxima de captación de acroleína de 3,7ppm.
- 6.1.3. La concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel aumenta con la velocidad del motor, lo cual puede estar relacionado a la oxidación del aceite lubricante que ingresa a la cámara de combustión, ya que éste es el responsable del 33% de humo y por lo tanto, de la presencia de vapores de acroleína.

6.2. RECOMENDACIONES

- 6.2.1. Se recomienda trabajar con equipos de seguridad personal (máscara, lentes, etc.), debido a que la acroleína es un agente tóxico y cancerígeno.
- 6.2.2. El método colorimétrico del 4-hexilresorcinol podría aplicarse también en la evaluación de acroleína en el aire.
- 6.2.3. El análisis de las muestras recolectadas deben de realizarse dentro de las dos horas después del muestreo, debido a la estabilidad del compuesto azul absorbente.
- 6.2.4. Es importante verificar el flujo de aire de ingreso al sistema de muestreo, debido a que este es un factor importante, al porcentaje de eficiencia del sistema de muestreo y a los resultados de concentración de acroleína.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Puerto Martín A. y García Rodríguez J.A., La Contaminación Atmosférica, 1^{ra} edición, Pág.: 1-78, Salamanca (1986).
- [2] Comité de Gestión de la Iniciativa de Aire Limpio para Lima y Callao, <http://www.comite.airelimpio.pe.>, Editorial: Comité de Gestión, 31 de diciembre de 1998.
- [3] Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Editorial: Centro de publicaciones Ministerio de trabajo y Seguridad Social, 3^{ra} edición, Pág.: 79-81, (1989).
- [4] New Jersey Department of Health, Acroleína - sustancias tóxicas, Editorial: Trenton, Pág. :1 – 6, CEPIS (1989).
- [5] Kirk Raymond E., Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo I, Pág.: 399-417, México (1974).
- [6] Gilman Blatt y Wiley John, Organic Syntheses, Tomo I, 2^{da} edición, Pág.: 15 –17, (1932).
- [7] Smith C.W., Acrolein, Editorial: Limusa-Wiley, 1^{ra} edición, Pág: 7-22 ; 54 - 59; 158 –163; 240-258, California (1975).
- [8] Rakoff Henry y Rose Norman C., Química Orgánica Fundamenta, Editorial Limusa – Wiley, 1^{ra} edición, Pág.: 327-329 ; 380-381; 704-706, (1971).

- [9] Organización Mundial de la Salud, Environmental Health criteria 127, Acrolein, Pág.: 11-27, Ginebra, Suiza (1992).
- [10] Baker K., Contaminación de la atmósfera, Organización Mundial de la Salud N°46, Ginebra (1962).
- [11] Ynocente Castillejo Elizabeth M., Evaluación de la acroleína en el aire, Proyecto de Tesis I y II, Pág.: 19-26, Lima (1998).
- [12] Ayres Frank, Química Analítica Cuantitativa, Editorial: Harla, 1^{ra} edición, Pág.: 475-478; 480-487, México D.F (1989).
- [13] Castañeda Saldaña Beatriz, Fundamentos de Estadística Curso-Taller Control de Calidad Analítica, 1^{ra} edición, Pág.: 1-13; 23-39, Universidad Nacional de Ingeniería-UNI, Lima (1995).
- [14] CONAM, Contaminación Ambiental en Lima, Pág.: 1-37, Lima (1998).
- [15] NIOSH, Manual of Analytical Methods, Editorial: Public Health Service Center-National Institute for Occupational Safety and Health, (1974).
- [16] AOAC, Official Methods of Analysis, Editorial: AOAC International, 17 edición, (1990).
- [17] Cohen, I.R., And Altshuller, A.P., "A New Spectrophotometric Method for the Determination of Acrolein in Combustion Gases and Atmosphere, Anal. Chem. 33,726 (1961).

- [18] Altshuller, A.P. and McPherson, S.P., "Spectrophotometric Analysis of Aldehydes in the Angeles Atmosphere", J. Air Poll. Control Assoc. 13,109 (1963).
- [19] Cohen Israel R. and Saltzman Bernard F., "Determination of Acrolein: 4 Hexylresorcinol Method", Selected Methods for the Measurement of Air Pollutants, Editorial: Public Health Service Publication N°99 AP-11.p.G-1, (1965).
- [20] Intersociety Committee, Methods for Ambient Air Sampling and Analysis, "Tentative Method of Analysis for Acrolein Content of Atmosphere" 435-05-01-70T.H.L.S. 7:19-181, (1970).
- [21] CEPIS, Internacional Chemical safety Cards, Acrolein, (Industrial Health and Safety, 2-090), Pág.: 1-2, Luxembourg (1991).
- [22] OMS Environmental Health criteria, Acrolein, Pág.: 11-27, Ginebra (1992).
- [23] Environmental Protection Agency (EPA), Acrolein, Method 8030, (1992).
- [24] Higiene Industrial Medio Ambiente Laboral, Determinación de acroleína en el aire Método espectrofotométrico, NOM – 032 – STPS – 1993.
- [25] Fiesser Louis F. – Fiesser Mary, Química Orgánica Superior, Tomo I, Editorial: Gritarlo S.A., Pág.: 559 – 561, México (1975).
- [26] Conant James Bryant, Química de los Compuestos Orgánicos, Editorial: Aguilar, Pág.: 313-317, Madrid (1953).

- [27] Skoog Douglas A. y West Donald M., Análisis Instrumental, Editorial: McGraw-Hill-Interamericana, 2^{da} edición, Pág. :158 –214, México, D.F. (1998).
- [28] Diccionario de la Naturaleza. Hombre, Ecología, Paisaje. Pág. 250, Editorial :espasa calpe, Barcelona (1987).
- [29] Instituto de motores de combustión interna –UNI, “Toxicidad en los motores de combustión interna”, Lima, Perú (1993).
- [30] Arias Paz Manuel, “Motores Diesel y de Gasolina”, Editorial Dossat S.A., Pág. 15-17, Madrid (1968).
- [31] Lira Cacho Guillermo, “Ecología del Parque Automotor de Lima”, (1997).
- [32] Zambrano Carrera Danny Hernán, Estudio de la influencia de los regímenes de funcionamiento de un motor diesel sobre la emisión de acroleína, Proyecto de Tesis, Autoedición, Facultad de Ingeniería Mecánica de la UNI (2003).
- [33] Lapieza Cabral Angel, El Motor Diesel (Teoría – Funcionamiento y Conservación) , Editorial Hobby, séptima edición, Pág.: 21-117;163-167, (1965).
- [34] Valenzuela Oblitas Danilo, Sistemas principales de los motores diesel: diagnóstico y mantenimiento, segunda edición, Pág.; 25-39;90, (1996).
- [35] EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-600/1-76-011, (1976).

ANEXO I

Tabla I.1. TÉCNICAS DE MUESTREO Y MÉTODOS ANALÍTICOS [17]

Medio	Técnica de muestreo	Método Analítico	Límite de detección	Comentario
Aire	Absorción en solución etanólica de tiosemicarbazida y ácido clorhídrico	Espectrofotometría UV	20ug / m ³	Adecuado para monitoreo local, diseñado para análisis ambiental; interferencia (puede haber) debido a otros aldehídos.
Aire	Absorción en solución etanólica de 4 - hexilresorcinol, cloruro mercúrico, y ácido tricloroacético.	Colorimetría	20ug/m ³	Adecuado para monitoreo local; diseñado para análisis de aire ambiental e industrial y gas de escape; los dienos y los aldehídos interfieren ligeramente.
Aire	Absorción en bisulfito de sodio acuoso; adición de solución etanólica de 4- hexilresorcinol, cloruro mercúrico y ácido tricloroacético: calentamiento.	Colorimetría	20ug/m ³	Adecuado para monitoreo local; diseñado para análisis de aire industrial y ambiental y humo de cigarrillos.
Aire	Adsorción sobre una placa porosa (poropak N); desorción por calor.	Cromatografía de gases / FID	< 600 ug/m ³	Adecuado para monitoreo personal
Aire	Adsorción sobre Tenax GC; desorción por calor.	Cromatografía de gases / masa	0,1 ug/m ³	Adecuado para monitoreo local y personal; diseñado para análisis de aire ambiental
Aire	Absorción en etanol; reacción con clorhidrato de metoxamina-acetato de sodio acuoso; bromación; adsorción en cartucho sp; elusión con dietiléter.	Cromatografía de gases / EC	1 ug/m ³	Adecuado para monitoreo local; diseñado para análisis de aire ambiental.
Aire	Introducción directa	Cromatografía de gases.	0,1 ug/m ³	Adecuado para análisis de humo de tabaco.

Fuente (*)

(*)Intersociety Committee, Methods for Ambient Air Sampling and Analysis, "Tentative Method of Analysis for Acrolein Content of Atmosphere" 435-05-01-70T.H.L.S. 7:19-181, 1970.

ANEXO II

REACTIVOS, EQUIPOS E INSTRUMENTOS Y MATERIALES DE LABORATORIO

REACTIVOS

- ❖ Etanol al 96%
- ❖ Solución saturada de ácido tricloroacético
Disolver 100 g de ácido tricloroacético (G.R) en 10 mL de agua por calentamiento en baño de agua. La solución resultante tiene un volumen de 70 mL.
- ❖ Solución de cloruro de mercurio al 3 %
Disolver 3 g de cloruro mercúrico (G.R), en 100 mL de etanol.
- ❖ Solución de 4-hexilresorcinol
Disolver 5 g de 4-hexilresorcinol en 5,5mL de etanol.
- ❖ Solución absorbente.
Mezcla 5 mL de etanol, 0,1 mL de la solución 4-hexilresorcinol, 0,2 mL de la solución de cloruro mercúrico y 5 mL de la solución saturada de ácido tricloroacético. La mezcla del reactivo puede ser almacenada por un día a temperatura ambiente y debe ser protegida de la luz solar.
- ❖ Solución patrón de acroleína
Destilar 10 mL de acroleína estabilizada con hidroquinona (aprox. 2g/L) y desechar los primeros 2 mL del destilado. La acroleína destilada debe ser conservada en un refrigerador para retardar su polimerización. La destilación debe hacerse en campana de extracción de vapores o en un sistema cerrado, ya que los vapores son muy irritantes.

- ❖ Solución diluida de acroleína de 1,0 mg/mL
Pesar 0,10 g de acroleína purificada, de preparación reciente, adicionar a un matraz volumétrico de 100 mL y diluir hasta línea de aforo con etanol al 96%. Esta solución puede ser almacenada por un período de un mes si se mantiene refrigerada.

- ❖ Solución estándar de acroleína de 10,0ug/mL
Diluir 1 mL de la solución diluida de acroleína a 100 mL con etanol al 96%. Está solución puede conservarse por un mes si se mantiene refrigerada.

EQUIPOS E INSTRUMENTOS PARA EL MUESTREO

La unidad de muestreo para la captación del analito en estudio tiene los siguientes componentes:

- Dos burbujeadores tipo EPA con terminales de vidrio poroso de 170 – 220 μm de espesor, colocados en serie y que contienen una solución absorbente para captar la acroleína.
- Una bomba de succión que puede conseguir un flujo mínimo de 40 litros por hora. La bomba de succión debe protegerse de la condensación de agua y de la posible succión del absorbente mediante un tubo empacado con un tapón de fibra de vidrio e insertado entre la salida del brazo del burbujeador y la bomba.
- Termómetro con una escala de 0 a 100°C para medir la temperatura del baño de agua.
- Rotámetro con escala de flujo entre 10 a 100L/h.
- Cronómetro.
- Baño de agua con seis plazas de calentamiento.
- Espectrofotómetro de absorción para operar en el rango visible (400– 750nm), con celda de vidrio de 1cm de paso de luz.
- Balanza analítica con una sensibilidad de décimas de miligramos.

MATERIAL DE LABORATORIO QUÍMICO AUXILIAR

- Tubos de pruebas con tapa rosca de 16 x 150cm.
- Microbureta de 2mL.
- Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5 y 10mL, clase A
- Pipetas graduadas de 10mL.
- Probetas de 100 y 50mL.
- Erlenmeyer de 250mL.
- Conexiones laterales de vidrio.
- Corcho de jebe.
- Bombillas de succión
- Pinza con nuez y soporte universal.
- Baguetas
- Vasos de 100mL.
- Espátulas

ANEXO III

OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN POR EL MÉTODO DE REGRESIÓN LINEAL

Las curvas de calibración para el análisis por espectrofotometría UV-Visible pueden ser lineales o no. En la mayoría de los casos, cuando la curva es lineal se aplica la ley de Lambert-Beer. Para definir la mejor curva de calibración que represente la relación entre absorbancia (y) y concentración (x), se emplea cálculos de regresión lineal.

Para estimar si los puntos experimentales se ajustan a una línea recta empleamos el coeficiente de correlación (r), definido por la ecuación (1) :

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad \text{----- (1)}$$

Se recomienda no emplear curvas de calibración con una linealidad (r) inferior al 99,5% [13].

La representación gráfica lineal de la calibración, se expresa mediante la ecuación algebraica (2) :

$$Y = b + mx \quad \text{----- (2)}$$

Donde :

b = intersección de la recta con el eje Y (absorbancia).

m = pendiente de la curva de calibración.

x = Concentración del analito.

El intercepto (b) y la pendiente (m) de la recta de regresión es calculado por las ecuaciones (3) y (4):

$$m = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{-----} \quad (3)$$

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad \text{-----} \quad (4)$$

ANEXO IV

CURVA DE RINGBOM

RINGBOM

En el año de 1939, Ringbom propuso un nuevo método de representar gráficamente los datos espectrofotométricos, en el cual el porcentaje de absorción (1 - Transmitancia ó 100 - % Transmitancia) se grafica en función del logaritmo de la concentración (Log C).

Cuando se grafican los datos espectrofotométricos según el método de Ringbom, siempre se obtienen unos sigmoides o curvas en forma de "S". Ringbom demostró por deducciones basadas en la ley de Beer, que cuando la relación:

$$\frac{\Delta T}{\Delta c/c} = \frac{\Delta T}{2,303\Delta \log c}$$

alcanza un valor máximo, la exactitud es máxima, en el punto de inflexión de la curva. Esta ecuación se deduce de la expresión que determina la variación infinitesimal del error relativo de concentración para sistemas que obedecen la ley de Beer:

$$\frac{dT}{dc/c} = \frac{dT}{d \ln c} = \frac{dT}{2,303d \log c}$$

y utilizando incrementos finitos

$$\frac{\Delta T}{\Delta c/c} = \frac{\Delta T}{2,303\Delta \log c}$$

De la reordenación de la ecuación de la función de error se tiene:

$$\frac{\Delta c/c}{\Delta T} = \frac{2,303}{\Delta T / \Delta \log c}$$

Donde :

$\Delta c/c$, es el error relativo de concentración para un error fotométrico dado, ΔT .

$\Delta T / \Delta \log c$, es la pendiente "m" de la curva % absortancia vs. log c.

Por lo tanto, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{\text{Error relativo de concentración}}{\text{Error fotométrico absoluto}} = \frac{2,303}{m}$$

Expresando el error relativo de concentración en porcentaje, para un 0,5% de error fotométrico absoluto, dato que se obtiene del manual del equipo Espectrofotómetro Lambda 10, se obtiene lo siguiente:

$$\frac{100 \Delta C / C}{0,5} = \frac{\text{error relativo por ciento}}{0,5\% \text{ de error de transmitancia}} = \frac{230,3}{\Delta T / \Delta \log c} = \frac{230,3}{m}$$

Esta última ecuación nos indica que 230,3 dividido por la pendiente (m) de la curva, %Absortancia (100 - %T) vs. Log C, nos expresa el $\%(\Delta c/c)$ para 0,5% de error fotométrico absoluto.

ANEXO V

PROCEDIMIENTO PARA EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN DE ACROLEÍNA EN ppm

Como se indicó en el capítulo 5, la concentración de acroleína en los gases de combustión de un motor diesel se expresan en microgramos por litro de gas ($\mu\text{g/L}$). Para expresar la concentración de acroleína en ppm (partes de una sustancia química en un millón de partes de gas), se hace uso de la formula siguiente:

$$ppm = \left(\frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína (total)}}}{V_{\text{gas captado}}} \right) \cdot \frac{\bar{V}}{PM}$$

Donde:

$$\left(\frac{\mu\text{g}_{\text{acroleína(total)}}}{V_{\text{gas captado}}} \right) = \text{microgramos de acroleína por litro de gas muestreado a } 25^{\circ}\text{C y } 760\text{mmHg.}$$

\bar{V} = volumen molar del gas a 25°C y 760mmHg , en Litros, (24,45)

PM = peso molecular de la acroleína, (56,06 g/mol.)

$V_{\text{gas captado}}$ = volumen de gas captado durante el muestreo.

Como se puede observar en la formula anterior, el volumen que ocupa 1 mol de gas es de 24,45L a 25°C y 760mmHg . Debido a las diferentes condiciones ambientales (ítem 5.3) durante las pruebas experimentales debemos hacer una corrección para las condiciones de presión y temperatura en las que se trabajó.

Por lo indicado anteriormente, la ecuación que expresa la concentración en ppm queda de la siguiente manera:

$$ppm = \left(\frac{\mu g_{\text{acroleína (Burbu 1)}} + \mu g_{\text{acroleína (Burbu 2)}}}{V_{\text{gas captado}}} \right) \times \frac{\bar{V}_{\text{corregido}}}{PM}$$

Donde:

$\mu g_{\text{acroleína (Burbu 1)}}$ = microgramos de acroleína en el primer burbujeador

$\mu g_{\text{acroleína (Burbu 2)}}$ = microgramos de acroleína en el segundo burbujeador

$V_{\text{gas captado}}$ = volumen de gas captado durante el muestreo.

$\bar{V}_{\text{corregido}}$ = Volumen molar corregido a las condiciones de trabajo (P y T).

PM = Peso molecular de la acroleína

Para determinar el volumen molar corregido en L/mol, a otras condiciones de P y T, se utiliza la siguiente ecuación:

$$V_{\text{molar corregido}} = 24.45 \times \frac{T_2/298,16}{P_2/760}$$

Donde:

T_2 = temperatura, en grados kelvin (K)

P_2 = presión atmosférica (atmósfera).

ANEXO VI

CARACTERÍSTICAS DEL PARQUE AUTOMOTOR

DEL DEPARTAMENTO DE LIMA

En 1999, el parque automotor del departamento de Lima (región) era de 750,610, mayor en 349,510 con respecto al existente en 1990, esto ha significado una tasa anual de crecimiento promedio del 7.31% durante este período debido a la importación de vehículos usados. Al inicio de la última década, la relación de habitantes por vehículo era de 15 y al final de la década fue de 10 habitantes por vehículo.

El porcentaje de cada tipo de vehículo, que conforman el parque automotor de Lima y Callao, así como su antigüedad para el año de 1998 se muestra en la siguiente tabla:

Tabla VI.1 : Estratificación del Parque Automotor en Lima y Callao, según el promedio de antigüedad y el porcentaje de automóviles en el año 1998.

Vehicular	Número de Vehículos	Porcentaje (%)	Promedio de Antigüedad (años)
Automóvil	414,712	57.59%	16.8
Station Wagon	75,395	10.47%	12.6
Camioneta Pick Up	72,416	10.06%	14.2
Camioneta Rural	62,387	8.66%	13.4
Camioneta Panel	11,721	1.63%	13.3
Ómnibus	29,427	4.09%	18.4
Camión	41,707	5.79%	19.2
Remolcador	6,281	0.87%	
Remolque y semi-remolque	6,093	0.85%	
Total General	720,139	100.00%	

El Consumo de combustible del parque automotor de Lima y Callao para el período 1990 – 1998, se muestra en la **Tabla VI.2**.

Tabla VI.2: Consumo estimado de combustible, para el área Lima y Callao
(Miles de Barriles)

AÑO	GASOLINA	DIESEL
1990	6,563.88	5,190.90
1991	6,249.40	5,015.21
1992	6,388.99	6,467.47
1993	6,278.72	6,413.79
1994	6,515.71	7,383.88
1995	6,818.14	8,650.13
1996	7,167.03	8,840.43
1997	6,929.59	8,888.61
1998	6,920.36	9,177.31

Fuente: Secretaría Técnica de Transporte Urbano Lima - Callao

Emisiones de CO, HC, NO_x, PM₁₀ en el año 2000

Los valores calculados para las emisiones de los contaminantes que son expulsados al aire provenientes del parque automotor que circula en el área de Lima metropolitana y Callao, se muestra en la Tabla VI.3. El cálculo fue realizado por la Secretaría Técnica de Transporte Urbano Lima – Callao sobre una base de 784,658 unidades.

Tabla VI.3 : Emisiones de contaminantes provenientes del parque automotor

(en Miles de toneladas)

TIPO DE FUENTE	CO	HC	NOx	PM₁₀
	(Ktn)	(Ktn)	(Ktn)	(Ktn)
AUTOMOVILES				
De uso privado	199.892	40.196	11.103	0.359
Taxis	280.708	50.720	13.468	1.699
STATION WAGON				
De uso privado	12.487	2.335	0.868	0.044
Taxis	3.917	0.614	1.098	0.565
CAMIONETAS PICK UP	22.936	7.861	2.947	0.441
CAMIONETAS PANEL	8.189	1.889	0.692	0.132
CAMIONETAS RURALES				
De uso privado	0.745	0.133	0.062	0.012
De uso de transporte público	12.132	2.768	5.361	2.620
Camionetas 4 x 4	3.928	0.703	0.225	0.008
BUSES				
Microbús de servicio urbano	2.637	1.267	3.048	0.627
Ómnibus de servicio urbano	10.543	5.067	19.389	2.946
Ómnibus de servicio interprovincial	6.893	5.366	14.987	2.611
CAMIONES Y REMOLCADORES				
Peso: 4.5 y 7.5 ton	4.266	2.841	4.872	1.018
Peso: 7.5 y 12 ton	0.854	0.568	1.921	0.412
Peso: mayor de 12 ton	3.413	2.273	11.969	1.933
TOTAL DE EMISIONES (Ktn)	573.540	124.601	92.009	15.427

Fuente: Ministerio de Transportes, Comunicaciones, Vivienda y Construcción-MTCVC.

ANEXO VII

CONTAMINACIÓN POR EL PARQUE AUTOMOTOR

Como se mencionó en el capítulo I, los automotores representan una fuente importante de contaminación del aire. El parque automotor incluye un conjunto amplio de vehículos (automóviles, buses, camiones y motos) propulsados por la combustión de hidrocarburos

Las emisiones procedentes de los tubos de escape de estos vehículos contienen entre otros componentes, dióxido y monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, los cuales son liberados a la atmósfera en importantes cantidades. Estos compuestos, excepto los óxidos de carbono, constituyen el denominado "**smog oxidante fotoquímico**". Por esta razón, las zonas urbanas de mayor densidad vehicular son las que sufren la mayor contaminación de este tipo.

La contaminación vehicular del aire produce efectos nocivos para la salud humana. Los estudios epidemiológicos, estableciendo comparaciones entre áreas urbanas (elevado nivel de contaminación) y áreas rurales (bajo nivel de contaminación) demuestran que el aumento de los casos de enfermedades respiratorias está relacionado con los niveles de contaminación.

Se tratará brevemente los contaminantes de un motor diesel.

VII.1. Principales emisiones gaseosas de los motores diesel y sus características

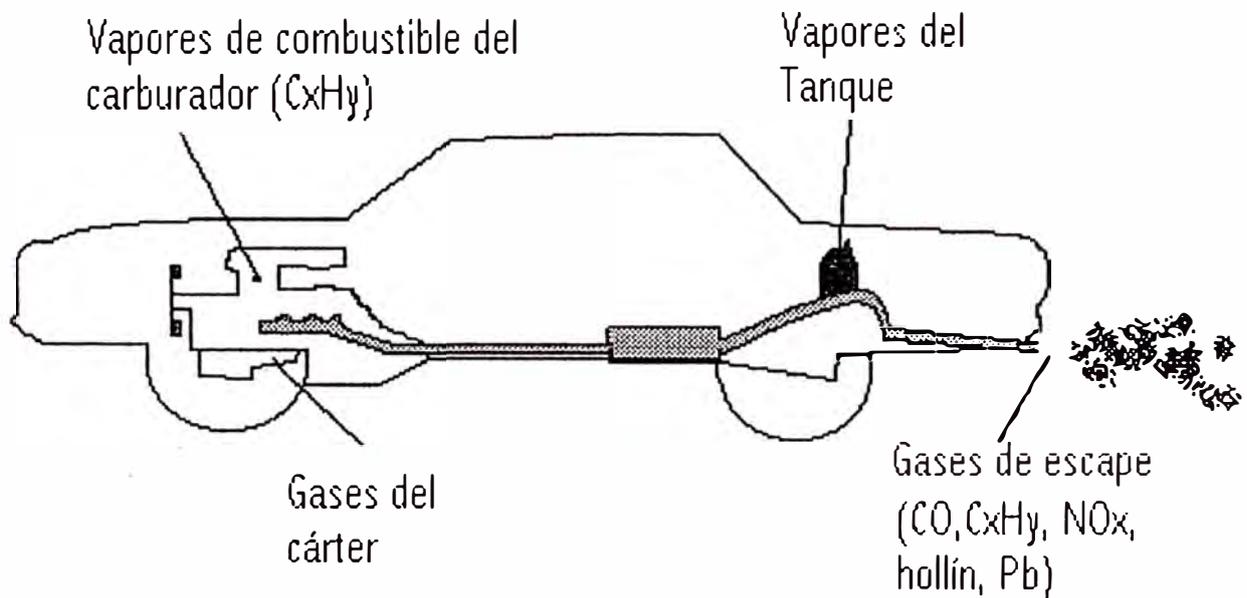
El análisis elemental del combustible líquido Diesel -2, contiene carbono, hidrógeno y en cantidades mínimas: oxígeno, nitrógeno y azufre. Por eso, la reacción estequiométrica entre el combustible y el aire (N_2 , 78,03%; O_2 , 20,99%; CO_2 , 0,04%; Argón; H_2 y otros gases inertes, 0,04%) da lugar a los productos de la combustión tal como N_2 , CO_2 y H_2O . Sin embargo, la composición de los gases es mucho más compleja. Cerca del 1% de los gases de escape contienen aproximadamente 300 sustancias, de las cuales la gran mayoría es tóxica.

En los motores de combustión interna existen tres fuentes principales de emisiones tóxicas:

- Los vapores del combustible que son conducidos a la atmósfera desde el tanque de combustible, y elementos del sistema de alimentación del combustible. Estos vapores se componen principalmente de hidrocarburos de combustible de diversa composición, C_nH_m . Los motores diesel producen menos vapores de combustible que los motores gasolinosos debido a que el combustible tiene poca volatilidad y el sistema de alimentación del combustible tiene una mayor hermeticidad.
- Los gases del cárter, producidos por el motor diesel tiene dos componentes principales : NO_x (45 al 80%) y aldehídos (hasta 30%). La cantidad de los gases del cárter es 10 veces menor que la de los gases de escape.
- Los componentes tóxicos de los gases de escape de los motores son el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno. Además, los gases de escape contienen hidrocarburos saturados y no saturados, aldehídos, hollín y otros componentes [32].

Las fuentes de emisiones tóxicas de un motor de combustión interna se muestra en la siguiente figura:

Fuentes de las emisiones tóxicas



Los principales componentes de las emisiones gaseosas (gases de combustión) de un motor diesel dependen del tipo de combustible utilizado, peso del vehículo, diseño del motor, condiciones de tránsito y hábitos de conducción. El tipo particular de emisiones expulsado por los motores de combustión interna corresponden a los siguientes compuestos:

VII.1.1. Monóxido de carbono (CO)

El monóxido de carbono es el producto de la combustión incompleta de los combustibles y produce los siguientes efectos toxicológicos en el ser humano:

- Reduce la capacidad de transportar el oxígeno en la sangre.
- Reacciona con la hemoglobina de la sangre y forma un complejo llamado carboxihemoglobina.
- Produce debilidad, dolor de cabeza, mareos y vómitos.
- Produce desmayo en la persona a concentraciones en el intervalo de 0.02 a 0.025%.

Según la EPA la concentración límite de CO permitido en el aire es 1mg/m^3 .

VII.1.2. Hidrocarburos (HC):

Los gases de combustión contienen más de 200 hidrocarburos de diferente naturaleza, tales como etano, metano, etileno, bencol, propano, acetileno, hidrocarburos polinucleares, etc. Estos se originan por la existencia de zonas "frías" cercanas a las paredes de la cámara de combustión del motor donde la llama tiende a apagarse por lo que existe una deficiente pulverización del combustible y/o baja turbulencia del aire.

La concentración de HC aumenta a medida que disminuye la admisión y/o cuando se reduce la carga del motor, especialmente cuando el motor trabaja en vacío o cuando se producen fallas en el sistema de encendido, o pérdidas de vacío en el sistema de admisión.

VII.1.3. Óxidos de Nitrógeno (NO_x)

Las emisiones de NO_x aumentan a medida que se incrementa la temperatura de los gases debido a la alta relación de compresión, ángulo de adelanto del encendido o de inyección muy grandes, aceleraciones, altas cargas, etc.

El 90% de los NO_x emitidos por el motor es NO (no tóxico), pero en la atmósfera prosigue su oxidación hasta NO₂, el cual es un gas de color pardo rojizo y muy tóxico.

Al reaccionar el NO_x con el agua presente en las vías respiratorias (mucosa) se forman ácidos nitroso y nítrico, los cuales irritan y destruyen el tejido pulmonar.

Cuando la concentración en el aire es mayor que 0,01%, se puede producir una intoxicación grave y peligrosa.

Según la EPA, la concentración máxima admisible en el aire es de 0.1 mg/m³.

VII.1.4. Material Particulado (MP):

Corresponde a las llamadas partículas cuyo tamaño aproximado sea de 1,3micrones de diámetro promedio y está compuesto de hollín, hidrocarburos condensados y compuestos de azufre.

VII.1.4.1. Hollín:

- Es un producto de la desintegración térmica del combustible (craqueo).
- Es característico en los motores diesel.
- Se produce en las zonas de la cámara de combustión donde la mezcla aire-combustible está sobre enriquecida localmente.

VII.1.4.2. Aldehídos:

- Formaldehído, acroleína [30]
- Los aldehídos se producen cuando el proceso de oxidación se realiza a bajas temperaturas.
- Se producen en los regímenes de arranque, marcha en vacío y de bajas cargas del motor, es decir, en los regímenes a bajas temperaturas.
- Son los que originan el olor picante desagradable de los gases de escape en los motores Diesel.

VII.1.4.3. Benzopirenos:

- Son sustancias altamente cancerígenas formada por hidrocarburos polinucleares.
- Se produce por craqueo térmico de las fracciones pesadas del combustible y/o del aceite lubricante a bajas temperaturas y con alto déficit de oxígeno.
- La concentración aumenta notablemente (decenas de veces) debido al desgaste de los cilindros y anillos, cuando el motor quema aceite o cuando hay sobre inyecciones.

VII.1.4.4. Dióxido de azufre:

- Aparece cuando se utiliza petróleo con alto contenido de azufre (el azufre se considera como una impureza), principalmente en los motores diesel.
- Cuando se oxida a SO_3 y reacciona con el vapor de agua se forma el ácido sulfúrico (lluvia ácida).
- Producen fuertes irritaciones en tracto respiratorio, los ojos y afectan a la médula ósea y al bazo.

ANEXO VIII

EI SMOG

La palabra smog, proviene del Inglés (*smoke* = humo y *fog* = niebla).

En las grandes ciudades no es extraño ver el cielo cubierto por aire denso y gris. Se trata del **smog**, que es una mezcla química de humo y niebla, que es extremadamente irritante y nocivo para la salud. Es un tipo de polución atmosférica con concentraciones de óxido de azufre y nitrógeno, hidrocarburos y partículas de plomo, manganeso, cobre, níquel, cinc y carbón. Todas estas sustancias tienen origen en las chimeneas de las industrias, los humos de las calefacciones, y gases de combustión de motores. Entre los contaminantes gaseosos producidos por los motores de combustión interna se encuentra los aldehídos que tienen una fuerte acción irritante sobre el tracto respiratorio y la mucosa en general, siendo uno de ellos la acroleína [3] .

Existen dos tipos de smog: el **Industrial** y el **fotoquímico**.

➤ **Smog Industrial**

El llamado smog industrial fue muy típico en algunas ciudades grandes con muchas industrias como Londres o Chicago, en las que, hasta hace unas décadas se quemaban grandes cantidades de carbón y petróleo pesado con alto contenido de azufre, en instalaciones industriales y de calefacción. En el aire de estas ciudades se formaba una mezcla de dióxido de azufre, gotitas de ácido sulfúrico y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión, que originaba una espesa niebla, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y para la conservación de edificios y materiales.

En la actualidad en los países desarrollados los combustibles que originan este tipo de contaminación se queman en instalaciones con sistemas de depuración o

dispersión y raramente se encuentra este tipo de contaminación, pero en países en vías de industrialización, todavía es un grave problema.

➤ Smog fotoquímico

Se origina al interactuar la luz solar con los óxidos de nitrógeno, apareciendo generalmente durante las grandes olas de calor del verano. Cuando estos gases, que proceden en su mayoría de la combustión de la gasolina en los autos, quedan libres en la atmósfera, se combinan con los rastros de hidrocarburos atmosféricos, transformándose por acción de los rayos ultravioleta en una mezcla muy tóxica de *poderosos oxidantes*.

El smog fotoquímico, además de reducir la visibilidad y dañar las plantas, provocan en las personas irritación ocular y de la garganta, tos, fatiga, anemia y sobrecarga en las vías respiratorias.

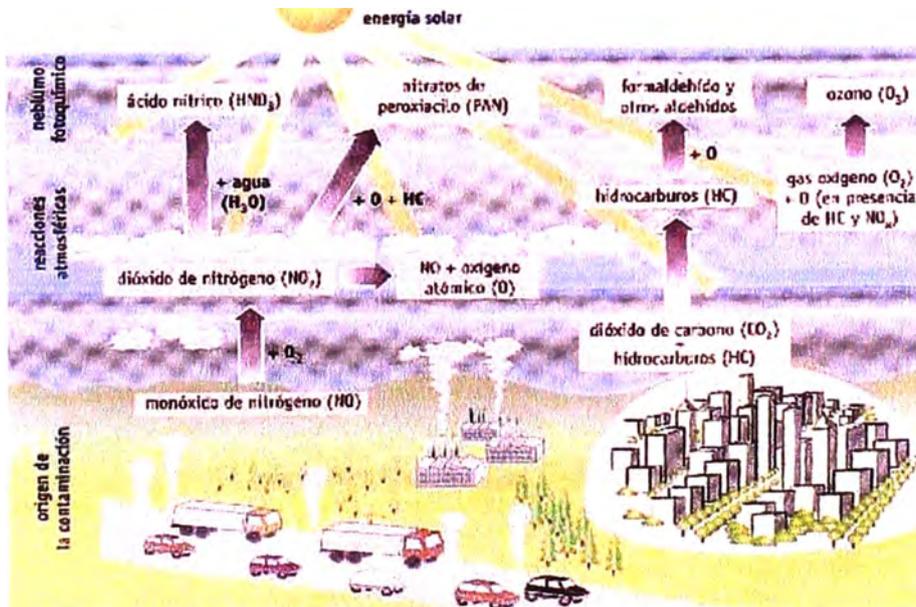


Figura VIII.1 :Formación del smog fotoquímico

En muchas ciudades el principal problema de contaminación es el llamado smog fotoquímico. Con este nombre nos referimos a una mezcla de contaminantes de origen primario (NO_x de hidrocarburos volátiles) con otros secundarios (ozono, peroxiacilo, radicales hidroxilo, etc.) que se forman por reacciones producidas por la luz solar al incidir sobre los primeros.

Esta mezcla oscurece la atmósfera dejando un aire teñido de color marrón rojizo cargado de componentes dañinos para los seres vivos y los materiales. Aunque prácticamente en todas las ciudades del mundo hay problemas con este tipo de contaminación, es especialmente importante en las que están en lugares con clima seco, cálido y soleado, y tienen muchos vehículos. El verano es la peor estación para este tipo de polución y, además, algunos fenómenos climatológicos, como las inversiones térmicas, pueden agravar este problema en determinadas épocas ya que dificultan la renovación del aire y la eliminación de los contaminantes.

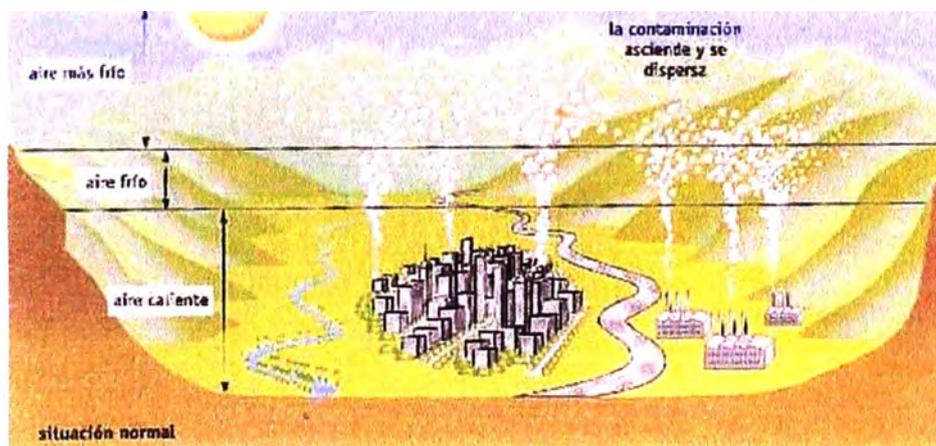


Figura VIII.2: La Contaminación del aire

En la situación habitual de la atmósfera la temperatura desciende con la altitud lo que favorece que suba el aire más caliente (menos denso) y arrastre a los contaminantes hacia arriba.