

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE ATMOSFERICO
POR EL METODO DE LA PARAROSANILINA



Informe de Tesis

Presentado por:

Pablo Ernesto Oliva Soto

Para optar al título de

Químico

Guatemala, febrero de 1998.

06

JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DECANO: LIC. JORGE RODOLFO PÉREZ FOLGAR
SECRETARIO: LIC. OSCAR FEDERICO NAVE HERRERA
VOCAL I: LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GÁLVEZ
VOCAL II: LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALÁN
VOCAL III: LIC. RODRIGO HERRERA SAN JOSÉ
VOCAL IV: BR. HERBERTH RAÚL ARÉVALO ALVARADO
VOCAL V: BR. MANOLA ANLEU FORTUNY

DEDICATORIA

ACTO QUE DEDICO:

A DIOS

A LA VIRGEN MARIA AUXILIADORA

A SAN JUAN BOSCO

A MIS PADRES:

MIRIAM SOTO Y JORGE OLIVA, POR SU APOYO
EN TODO MOMENTO DE MI VIDA.

A MI ESPOSA:

WALESKA ARGUETA, POR TODO SU AMOR Y
APOYO INCONDICIONAL

A MI HERMANO:

ROBERTO EDUARDO OLIVA SOTO

A MIS ABUELOS:

MIRIAM MENDEZ MORA
HERMINIA MORA DE MENDEZ
MIGUEL ANGEL SOTO HERNANDEZ
GLORIA CONSUELO GARCIA DE OLIVA (Q.P.D.)
GREGORIO OLIVA DIAZ (Q.P.D.)

A MIS TIOS Y PRIMOS

A MI FAMILIA POLITICA

A LA FAMILIA FERNANDEZ SOTO

AL PERSONAL DOCENTE Y ADMINISTRATIVO DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA GENERAL

A LAS LICENCIADAS:

ROSEMARY SANDOVAL DE GONZALES Y THELMA
ALVARADO DE GALLARDO POR SU CONFIANZA Y APOYO.

AGRADECIMIENTOS

A LA FUNDACION SWISSCONTACT PROECO.

AL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL DE LA ESCUELA DE QUÍMICA.

AL DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS INORGÁNICO DE LA ESCUELA DE QUÍMICA.

AL PERSONAL DOCENTE Y ADMINISTRATIVO DE LA ESCUELA DE QUÍMICA.

A LA LICENCIADA THELMA ALVARADO DE GALLARDO POR LA ORIENTACIÓN Y ASESORIA BRINDADA PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE TRABAJO.

INDICE

1. RESUMEN.....	01
2. INTRODUCCION.....	02
3. ANTECEDENTES.....	04
4. JUSTIFICACIONES.....	08
5. OBJETIVOS.....	09
6. HIPOTESIS.....	10
7. MATERIALES Y METODOS.....	11
8. RESULTADOS.....	24
9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	27
10. CONCLUSIONES	30
11. RECOMENDACIONES.....	31
12. REFERENCIAS.....	32
13. ANEXOS.....	33

1. RESUMEN

El dióxido de azufre atmosférico es uno de los contaminantes primarios presentes en el aire más peligrosos para la salud humana, animal y vegetal. También es un factor que influye en el deterioro de objetos, construcciones y monumentos. Sus principales fuentes de emisión la constituyen los vehículos automotores seguido por el sector industrial y en una menor proporción la actividad doméstica. El dióxido de azufre se produce por combustión de materiales que contienen azufre, principalmente el carbón mineral.

El principal objetivo del presente trabajo fue desarrollar el método espectrofotométrico de la pararosanilina para la determinación y cuantificación de dióxido de azufre atmosférico, así como, la cuantificación de dicho contaminante en dos estaciones de muestreo durante los meses de marzo a junio de 1997. Las estaciones se localizaron en la 32 calle y Av. Petapa Zona 12 (E.F.P.E.M.) y en la 53 calle final Av. Petapa Zona 21.

El análisis estadístico de los resultados muestra una curva de calibración confiable por lo que el desarrollo del método fue satisfactorio. La estación que presentó mayor nivel de contaminación por dióxido de azufre durante los cuatro meses de muestreo fue el punto del E.F.P.E.M. con un rango semanal de 10 a 30 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ mientras que la mayoría de las mediciones de la zona 21 presentaron niveles por debajo del límite de detección de 7.7 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$.

En un muestreo comparativo que se realizó en el mes de agosto de 1997 en puntos ubicados en la Calzada San Juan Zona 7, Final Anillo Periférico Zona 2 y E.F.P.E.M. Zona 12 se obtuvo el valor más alto para el primero seguido por el del Anillo Periférico y el valor más bajo se presentó en el E.F.P.E.M.

En ninguna de las mediciones se sobrepasó el nivel máximo permitido por la OMS para un muestreo de 24 horas, por lo que no existe contaminación significativa por SO_2 en los puntos estudiados.

2. INTRODUCCION

El Area Metropolitana de la Ciudad de Guatemala se caracteriza por una gran afluencia diaria de vehículos, especialmente en la zona Sur, lo que provoca la emisión de gases, vapores y partículas que alteran la calidad del aire, sumándose la producida por la actividad industrial y en menor grado, la actividad doméstica (cocina con leña o carbón, quema de basura, etc.).

La Escuela de Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala con la colaboración y asesoría del programa ProEco de la Fundación Suiza para el desarrollo técnico, Swisscontact inició desde 1994 el monitoreo del aire de nuestra capital, comprendiendo el análisis de partículas en suspensión (totales y menores de 10 micras de diámetro -PM₁₀-), dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, polvo de precipitación, pH y BTX (benceno, tolueno, xileno), los cuales junto con el dióxido de azufre se constituyen en los denominados contaminantes primarios (1), así como también ozono, contaminante secundario.

Desde el punto de vista de los efectos dañinos sobre el hombre, y de las dificultades que presenta la prevención de su descarga en la atmósfera, el dióxido de azufre es probablemente el contaminante del aire individual más significativo (2), y su determinación constituye un componente esencial para la evaluación del aire en nuestra ciudad.

En el presente trabajo se desarrollará el método de la pararosanilina para la cuantificación de dióxido de azufre, así mismo, comprenderá el monitoreo de dicho compuesto durante cuatro meses en el área sur de la Ciudad de Guatemala, utilizando los siguientes puntos de muestreo:

- Avenida Petapa y 32 calle zona 12;
- 53 calle, Colonia Bellos Horizontes zona 21 (final Av. Petapa).

Posteriormente se realizarán dos mediciones con fines comparativos en otras áreas que comprenden la Calzada San Juan y la 5ta calle 3-22 zona 2 (Final Anillo Periférico).

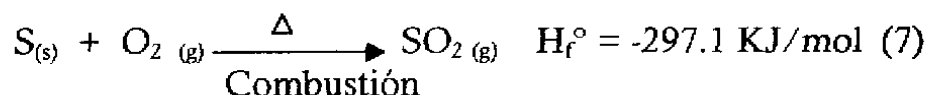
El método consiste en un muestreo de 24 horas en las que se burbujea aire en una solución de tetracloromercurato de potasio. El complejo formado se hace reaccionar con pararosanilina en presencia de formaldehído y ácido succínico cuantificando espectrofotométricamente el producto resultante, el cual es proporcional al dióxido de azufre recolectado. La curva de calibración se ajusta por el método de los mínimos cuadrados utilizando sulfito de sodio como patrón (3).

Las mediciones se realizarán por duplicado una vez a la semana en cada punto de muestreo (EFPEM y Zona 21), de marzo a junio de 1997. Las dos mediciones comparativas se realizarán en el mes de agosto de 1997. Los resultados en ambos puntos se promedian y posteriormente se promedian las cuatro semanas, determinando de esta manera la cantidad de dióxido de azufre atmosférico por mes en cada punto de muestreo. Estos resultados determinarán el grado de contaminación por dióxido de azufre en cada sitio al compararlos con la normativa internacional propuesta por la OMS para el SO_2 , ya que Guatemala no posee normas propias.

3. ANTECEDENTES

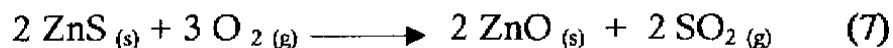
3.1 PROPIEDADES Y FORMACIÓN DEL DIOXIDO DE AZUFRE

El dióxido de azufre es un gas incoloro, fuertemente irritante y altamente tóxico. Se forma por la combustión de carbón o combustibles que tengan azufre, utilizados principalmente en la industria y plantas generadoras de electricidad (4,5,6). La reacción de formación del dióxido de azufre es:



Cuanto mayor sea la cantidad de azufre que posean las fuentes del mismo mayor será la cantidad de dióxido de azufre producido dependiendo también del grado de combustión del material. En el caso del carbón muy rico en azufre, hasta el 10% del peso de aquel pasa a la atmósfera en forma de dióxido de azufre. En promedio, cada tonelada de carbón mineral que arde, libera en la atmósfera 40 kilogramos de dióxido de azufre. Por cada 3 mil litros de gasolina regular quemada por los automóviles, la atmósfera se contamina con 7.5 kilos de dióxido de azufre (2).

También se puede producir dióxido de azufre al quemar minerales sulfurados (como ZnS, PbS, Cu₂S y FeS₂) en presencia de aire, por ejemplo:



El dióxido de azufre es moderadamente soluble en agua, produciendo soluciones de ácido sulfuroso, el cual puede actuar como agente reductor y oxidarse a sulfato, formando ácido sulfúrico, constituyéndose en lluvia ácida (7).

Para 1992 en países como Francia el dióxido de azufre era producido en un 69% por el sector industrial, 25% por la combustión utilizada en las plantas generadoras de electricidad y un 6% por los vehículos automotores (5).

3.2 CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR DIOXIDO DE AZUFRE

Todos los años las industrias, los servicios eléctricos, los vehículos de motor, las casas privadas y los incineradores bombean centenares de millones de toneladas de contaminantes nocivos a la atmósfera circundante a nivel mundial (6).

Uno de los contaminantes gaseosos más nocivos es el dióxido de azufre; al menos es el más perjudicial para el hombre. Daña los pulmones y otras porciones del sistema respiratorio humano, generalmente al inhibir o entorpecer la actividad limpiadora de las pestañas vibrátiles existentes en la superficie libre de la mucosa que reviste las vías respiratorias. Es, asimismo, un potente irritante de los ojos y de la piel, y llega incluso a destruir el esmalte de los dientes. Muchos de los daños causados al hombre por este gas son permanentes e irreparables (2).

El dióxido de azufre es el causante de la variedad de neblina llamada "de Londres" y el principal culpable de las muertes ocasionadas por la misma en la década de los años 1950 y 1960 en países como Inglaterra, Alemania y Estados Unidos (2). Este gas ocasiona también catarro crónico, asma, enfisema, ahogo e incluso cansancio crónico. También es posible que exista cierta relación entre este gas y algunos trastornos del corazón y anemias (2).

En general los efectos producidos a la salud humana por el dióxido de azufre se pueden clasificar según el tiempo y las concentraciones a las que se expone una persona, de esta forma pueden existir efectos agudos, crónicos, diferidos (daños genéticos y cáncer) y psíquicos (8). El límite máximo permitido por la OMS es de $360 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ para muestreos de 24 horas; causando la muerte a exposiciones de 500 ppm.

Para el campesino y el ganadero, la contaminación del aire con dióxido de azufre tiene serias consecuencias económicas, ya que causa la muerte de ganado y animales de granja (límite máximo permitidos por OMS $360 \mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ para muestreos de 24 horas).

El dióxido de azufre y el ácido sulfúrico dañan a los vegetales. En unos 35 kilómetros a la redonda de una planta eléctrica en la que se quema búnker puede morir hasta el 90% de la población de ciertas especies de pinos (2,9).

El dióxido de azufre y el ácido sulfúrico de la atmósfera corroen los metales, la pintura y las rocas. Las gotitas de ácido dispersas en la atmósfera llegan a disolver por completo las medias de nylon y debilitar el mármol de monumentos y edificaciones (esto sucede a concentraciones mayores de $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (2).

3.3 MONITOREO AMBIENTAL DEL DIOXIDO DE AZUFRE

La primera etapa para armar un modelo nacional simplificado de estimación de beneficios producidos por el monitoreo ambiental es *determinar el cambio promedio del nivel de contaminación por dióxido de azufre y otros contaminantes primarios*. La base conceptual correcta para estimar los beneficios de una política de control de contaminación del aire, consiste en comparar los niveles de contaminación reales del período de tiempo estudiado con los niveles de contaminación esperados si existieran dichas políticas (10).

El monitoreo del dióxido de azufre comenzó en la década de 1960 en Inglaterra a causa de los grandes daños que provocaban las lluvias ácidas de origen industrial. Desde entonces se ha generalizado su monitoreo en países como Estados Unidos, Francia, Alemania, Suiza y otros de Europa (9). Para la región centroamericana únicamente Costa Rica ha realizado algunas mediciones provisionales y ocasionales de SO_2 (empleando otro método no especificado). Para Guatemala no existe ningún método implementado para el monitoreo ambiental de SO_2 .

3.4 CUANTIFICACIÓN DEL DIOXIDO DE AZUFRE ATMOSFERICO

El método utilizado se denomina de la pararosanilina y se fundamenta en lo siguiente:

El dióxido de azufre presente en la muestra de aire es absorbido en una solución de tetracloromercurato de potasio (TCM) por el

bombeo de un volumen medido de aire en un recipiente adecuado (impinger). Como resultado se produce el complejo monoclorosulfonatomercurato (II), el cual resiste la oxidación producida por el oxígeno del aire. Etilendiamintetraacetato de sodio (EDTA) se agrega para acomplejar metales pesados que puedan catalizar la oxidación del SO_2 colectado. Una vez formado el complejo es resistente a oxidantes fuertes (p.e. ozono, óxidos de nitrógeno y peróxido de hidrógeno). Después del muestreo el ozono presente en la solución tiende a decaer. La solución es tratada primero con una solución de ácido sulfámico que destruye los aniones nitritos formados por la absorción de óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera. Seguidamente la solución es tratada con una solución de formaldehído y pararosanilina purificada por tratamiento ácido y que contiene ácido fosfórico para mantener el potencial de la semicelda en la reacción. La pararosanilina, formaldehído y el anión bisulfito reaccionan para formar el ácido coloreado pararosanilinmetilsulfónico, que se comporta como un indicador de pH (long. de onda máx. = 548nm a un pH 1.6 \pm 0.1 coef. ext. molar = 47.7E^3). El coeficiente de extinción molar asume una producción cuantitativa de la especie absorbida. Esta técnica es la utilizada para el método de referencia de la Environmental Protection Agency de los Estados Unidos (EPA) para la cuantificación de dióxido de azufre atmosférico (3,4).

El límite mínimo de detección del SO_2 en 10 ml de solución de TCM utilizada como absorbente es de 0.75 μg . Esto representa una concentración de 25 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ (0.01ppm) en una muestra de aire de 30 litros estándar (muestreo de 30 minutos); y una concentración de 13 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ (0.005 ppm) en una muestra de aire de 288 litros estándar (muestreo de 24 horas). Los límites máximos son de 1,130 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ (0.43 ppm) para muestreo de 30 minutos y de 590 $\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$ (0.23 ppm) para muestreo de 24 horas (3).

Para los otros métodos de análisis del dióxido de azufre atmosférico ver la sección 7.3.2 (Métodos).

4. JUSTIFICACIONES

- El SO_2 es probablemente el contaminante que a nivel individual produce mas daño al hombre, y a su entorno en general.
- A nivel centroamericano, dentro del programa ProEco, actualmente no se realizan mediciones de SO_2 para la evaluación de la calidad del aire, por lo que se hace necesario el reconocimiento, desarrollo y acondicionamiento de un método que permita su cuantificación.
- La Avenida Petapa, ubicada en al Area Sur de la Ciudad de Guatemala, posee un alto flujo vehicular y alta concentración de industrias, por lo que fue escogida para la ubicación de los puntos de muestreo. (Flujo vehicular en Av. Petapa y 32 Calle de las 6:00 a las 20:00 horas, en mayo de 1996: 49440 vehículos, tanto livianos como pesados, de norte a sur y viceversa); además en este punto existe una estación fija de muestreo que posee la infraestructura fisica necesaria para colocar el equipo de medición.
- El método de la pararosnilina fue escogido por su alta sensibilidad y por ser el método de referencia utilizado por la Agencia de Protección del Ambiente en los Estados Unidos.
- La cuantificación del SO_2 brindará mayor información acerca de la calidad del aire en los puntos de muestreo.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

- Determinar y cuantificar el dióxido de azufre atmosférico.

5.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Desarrollar el método espectrofotométrico de la pararosanilina para la determinación y cuantificación de dióxido de azufre atmosférico.
- Cuantificar el dióxido de azufre atmosférico presente en los puntos de muestreo establecidos durante cuatro meses.
- Determinar el grado de contaminación por dióxido de azufre atmosférico en los puntos de muestreo.

6. HIPOTESIS

Los niveles mensuales de dióxido de azufre atmosférico presente en los puntos de muestreo no exceden el límite máximo permitido establecido por la Organización Mundial de la Salud.

7. MATERIALES Y METODOS

7.1 UNIVERSO Y MUESTRA

7.1.1 UNIVERSO: Aire presente en los puntos de muestreo.

7.1.2 MUESTRA: Aire recolectado durante las 24 horas de muestreo una vez a la semana durante cuatro meses.

7.2 MATERIALES

7.2.1 EQUIPO

DESCRIPCION	CANTIDAD
Bomba de vacío GAST de 1/6 caballo de fuerza	2
Valija de color negro 50 X 75 cm	2
Impinger de 30 ml de capacidad*	2
Impinger de 70 ml de capacidad	2
Embudo de plástico de 8 cm de diámetro	4
Papel filtro Roundfilter 125mm	2
Aguja hipodérmica No. 24	2
Manguera de plástico de 0.7 cm X 100 cm	2
Balanza analítica +/- 0.001 g Mettler Toledo	1
Balanza analítica +/- 0.00001 g Mettler Toledo	1
Pipeta automática de 5 a 5000 microlitros	1
Potenciómetro	1
Flujómetro wohlgroth +/- 0.04 m ³ /h	1
Reloj para 24 horas	1
Estufa eléctrica (disco eléctrico)	1
Abrazaderas de metal p/tubos de 2.5 cm de diam.	4
Refrigerador -5°C	1
Aplicador de silicona	1
Espectrofotómetro UVIKON 922	1

Todo el equipo es proporcionado por el Laboratorio del Monitoreo de Aire de la Escuela de Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala.

*Ver especificaciones del equipo de muestreo en anexo No.1

7.2.2 CRISTALERIA

DESCRIPCION	DIMENSION	CANTIDAD
Vaso de precipitados	2000 ml	2
Vaso de precipitados	1000 ml	2
Vaso de precipitados	500 ml	2
Vaso de precipitados	250 ml	2
Vaso de precipitados	50 ml	6
Balón aforado	1000 ml	2
Balón aforado	500 ml	2
Balón aforado	250 ml	2
Balón aforado	100 ml	1
Balón aforado	50 ml	1
Balón aforado	25 ml	10
Earlenmeyer	250 ml	4
Bureta	50 ml	2
Pinza para bureta		2
Soporte de metal		2
Varilla de agitación	25 cm largo	4
Frasco de vidrio ámbar c/tapadera	1000 ml	6
Frasco de vidrio ámbar c/tapadera	500 ml	4
Frasco de vidrio ámbar c/tapadera	250 ml	2
Frasco de vidrio ámbar c/tapadera	80 ml	10
Pipeta volumétrica	10 ml	2
Pipeta volumétrica	1 ml	2
Pipeta serológica	10 ml	2
Pipeta serológica	5 ml	1
Probeta	100 ml	1
Probeta	10 ml	1
Succionador para pipeta		1
Espátula de metal	mediana	1
Espátula de metal	pequeña	1
Piseta	250 ml	1
Ampolla de decantación	250 ml	3

7.2.3 REACTIVOS*

NOMBRE	PUREZA	CANTIDAD
Agua destilada	P/análisis	14 galones
Cloruro de mercurio (II)	P/análisis	40.00 g
Etilendiamintetraacetato de sodio	P/análisis	0.30 g
Cloruro de potasio	P/análisis	25.00 g
Acido sulfámico	P/análisis	16.00 g
Formaldehído concentrado	38%	5.00 ml
Yodato de potasio	P/análisis	1.50 g
Tiosulfato de sodio	P/análisis	25.00 g
Sulfito de sodio	P/análisis	0.40 g
Pararosanilina	99%	0.60 g
1-butanol	P/análisis	600.00 ml
Acetato de sodio trihidratado	P/análisis	27.00 g
Acido acético glacial	99%	12.00 ml
Acido fosfórico	3M	50.00 ml
Carbonato de sodio	P/análisis	0.20 g
Isopropanol	G/industrial	50.00 ml
Yodo resublimado	P/análisis	12.70 g
Yoduro de potasio	P/análisis	40.00 g
Almidón soluble	P/análisis	2.00 g
Yoduro de mercurio (II)	P/análisis	0.01 g
Acido clorhídrico concentrado	37%	90.00 ml

*Ver especificaciones de algunos reactivos en anexo No.2.

7.3 METODOLOGIA

A continuación se describe el Método de referencia de la EPA para la determinación de dióxido de azufre atmosférico (3).

7.3.1 PROCEDIMIENTO

7.3.1.1 PREPARACION DE REACTIVOS

7.3.1.1.1 Reactivo absorbente: (Tetracloromercurato de potasio 0.04M). Disolver 10.86 g de cloruro de mercurio, 0.066 g de EDTA y 6.0 g de cloruro de potasio en agua destilada. Llevar a un volumen de 1,000 ml. El pH de esta solución debe tener un valor entre 3.0 y 5.0. Si el pH no

se encuentra dentro del rango, descartar la solución. Este reactivo es estable por seis meses.

7.3.1.1.2 Acido sulfámico (0.6%): Disolver 0.3 g de ácido sulfámico en 50 ml de agua destilada. Preparar antes de usar.

7.3.1.1.3 Formaldehído (0.2%): Diluir 0.5 ml de formaldehído (36-38%) en 100 ml de agua destilada. Preparar antes de usar.

7.3.1.1.4 Solución stock de yodo (0.1N): Colocar 12.7 g de yodo resublimado en un vaso de precipitados de 250 ml, agregar 40 g de yoduro de potasio y 250 ml de agua. Agitar hasta disolución completa y transferir a un balón aforado de 1000 ml y aforar con agua destilada.

7.3.1.1.5 Solución de yodo (0.01N): Diluir 50 ml de solución stock de yodo (7.3.1.1.4) hasta 500 ml con agua destilada.

7.3.1.1.6 Solución de almidón: Triturar 0.4 g de almidón soluble y 0.002 g de yoduro de mercurio (como preservante) con suficiente agua hasta formar una pasta. Agregar la pasta despacio a 200 ml de agua hirviendo, seguir calentando hasta conseguir una solución transparente. Guardar en frasco color ámbar cerrado. Preparar una vez al mes.

7.3.1.1.7 Acido clorhídrico 1N: Agregar despacio 86 ml de ácido clorhídrico concentrado a 500 ml de agua destilada. Dejar enfriar y aforar a 1000 ml.

7.3.1.1.8 Solución de yodato de potasio: Pesar exactamente 1.5 g (+/- 0.1 mg) de yodato de potasio desecado a 180°C por 3 horas. Disolver y aforar a 500 ml con agua destilada.

7.3.1.1.9 Solución stock de tiosulfato de sodio (0.1N): Disolver 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado en 1000 ml de agua destilada, hervida y enfriada. Agregar 0.1 g de carbonato de sodio. Dejar la solución en reposo por lo menos un día antes de estandarizarla. Para estandarizarla pipetear exactamente 50 ml de la solución de yodato de potasio (7.3.1.1.8) en un earlenmeyer de 500 ml y agregar 2.0 g de yoduro de potasio y 10 ml de HCl 1N. Tapar y dejar reposar por 5 minutos. Titular la solución con la solución de tiosulfato de sodio

hasta un color amarillo pálido. Agregar 5 ml de la solución de almidón (7.3.1.1.6) y titular hasta que el color azul desaparezca. Calcular la normalidad de la solución stock de tiosulfato de sodio según la ecuación:

$$N_s = (W/M) \times 2.80, \text{ en donde:}$$

M= Volumen de tiosulfato de sodio utilizado en ml

W= Peso de yodato de potasio utilizado para 6.3.1.1.8

2.80= $\frac{1000 \times 0.1 \text{ (fracción de yodato usada)}}{35.67}$ (peso equivalente del yodato de potasio)

35.67 (peso equivalente del yodato de potasio)

Preparar cada dos meses.

7.3.1.1.10 Tiosulfato de sodio para titular (0.01N): Pipetear exactamente 100 ml de solución stock de tiosulfato de sodio (7.3.1.1.9) y aforar a 1000 ml con agua destilada hervida y enfriada. Calcular la normalidad de esta solución según la siguiente ecuación:

$$N_t = N_s \times 0.100$$

7.3.1.1.11 Solución estandarizada de sulfito de sodio para la preparación de la solución de trabajo de sulfito-TCM: Disolver 0.40 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) en 500 ml de agua destilada hervida y enfriada. (La solución de sulfito de sodio es inestable; por tal razón es importante usar agua de alta pureza para minimizar dicha inestabilidad). Esta solución contiene un equivalente de 320 a 400 $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$. La concentración exacta se determina agregando un exceso de yodo y titulado por retroceso con la solución estándar de tiosulfato de sodio. Cuando las muestras utilizadas como referencias en el análisis de muestras tengan una diferencia mayor de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ del valor teórico es momento de preparar una nueva solución. Para titular por retroceso pipetear 50 ml de la solución de yodo 0.01N (7.3.1.1.5) en dos erlenmeyer de 250 ml (A y B). Al erlenmeyer A (blanco) agregar 25 ml de agua destilada y al erlenmeyer B (muestra) pipetear 25 ml de la solución de sulfito. Tapar los frascos y dejar en reposo durante 5 minutos. En este punto preparar una solución de trabajo de sulfito-TCM (7.3.1.1.12) inmediatamente después de agregar el yodo a los erlenmeyer A y B. Usando una bureta que contiene tiosulfato 0.01 N (7.3.1.1.10) titular los erlenmeyer A y B hasta un color amarillo claro. Después agregar 5 ml de la solución de almidón (7.3.1.1.6) y continuar titulado hasta que desaparezca el color azul.

7.3.1.1.12 Solución de trabajo sulfito-TCM: Pipetear exactamente 5 ml de la solución estándar de sulfito (7.3.1.1.11) en un balón aforado de 250 ml y aforar con TCM 0.04M (7.3.1.1.1). Calcular la concentración de dióxido de azufre en esta solución utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{\text{TCM/SO}_2} (\mu\text{gSO}_2/\text{ml}) = \frac{(A - B) (Nt) (32,000)}{25} \times 0.02$$

en donde,

A = volumen de tiosulfato requerido para titular al blanco, en ml.

B = volumen de tiosulfato requerido para titular la muestra, en ml.

Nt = Normalidad de la solución de tiosulfato.

32,000 = peso miliequivalente SO_2 en μg .

0.02 = factor de dilución.

7.3.1.1.13 Pararosanilina purificada: Solución stock de pararosanilina (PRA) al 0.2%. Ver purificación y análisis de pureza de la pararosanilina en anexo No. 2.

7.3.1.2 CURVA DE CALIBRACIÓN (Calibración estática):

Preparar una solución diluida de sulfito - TCM diluyendo 10 ml de la solución de trabajo sulfito-TCM (ver 7.3.1.1.12) a 100 ml con el reactivo absorbente TCM (ver 7.3.1.1.1). Preparar la curva de calibración con los valores preestablecidos por el método según la siguiente tabla:

SOLUCION DE SULFITO-TCM	VOLUMEN DE SULFITO-TCM ml)	VOLUMEN DE TCM (ml)	μgSO_2
De trabajo	4.0	6.0	28.8
De trabajo	3.0	7.0	21.6
De trabajo	2.0	8.0	14.4
Diluida	10.0	0	7.2
Diluida	5.0	5.0	3.6
Blanco	0	10	0

Medir con pipeta volumétrica los volúmenes de solución de sulfito-TCM en matraces aforados de 25 ml. Agregar reactivo absorbente TCM según los volúmenes indicados en la tabla anterior para conseguir un volumen final de 10 ml. A cada matraz agregar 1 ml de ácido sulfámico 0.6% (ver 7.3.1.1.2), exactamente 2ml de solución de

formaldehído al 0.2% (ver 7.3.1.1.3) y 5 ml de solución de pararosanilina (ver 7.3.1.1.13). Colocar un reloj con una cuenta de 30 minutos. Aforar todos los matraces con agua destilada hervida y enfriada y agitar fuertemente. El color se desarrolla en un período de 30 minutos en un ambiente con temperatura controlada en el rango de 20°C a 30°C controlada a +/- 1°C. Para incrementar la precisión es necesario un baño de agua para temperatura constante. Después de los 30 minutos determinar la absorbancia de cada estándar a 548 nm utilizando agua destilada como referencia. Se utiliza agua como referencia debido a la sensibilidad por la temperatura del reactivo utilizado como blanco. Calcular los microgramos totales de SO₂ en cada estándar según la ecuación:

$$\mu\text{gSO}_2 = V_{\text{TCM/SO}_2} \times C_{\text{TCM/SO}_2} \times D$$

en donde,

$V_{\text{TCM/SO}_2}$ = Volumen de solución de sulfito-TCM, en ml.

$C_{\text{TCM/SO}_2}$ = Concentración de dióxido de azufre en la solución

De trabajo de sulfito-TCM en $\mu\text{gSO}_2/\text{ml}$.

D= Factor de dilución (D=1 para las soluciones de trabajo sulfito-TCM; D=0.1 para la solución diluida de trabajo sulfito-TCM).

La ecuación de calibración es determinada utilizando el método de los mínimos cuadrados. Los microgramos totales de SO₂ contenidos en cada estándar constituyen la variable X y la absorbancia correspondiente a cada estándar constituye la variable Y. Se determina un factor de calibración (Bs) calculando el valor recíproco de la pendiente. Dicho valor se utiliza para calcular la concentración de las muestras analizadas posteriormente (ver cálculos en la sección 7.3.1.6).

Otra forma de realizar una curva de calibración (Calibración dinámica) es utilizando atmósferas que contienen una concentración conocida de dióxido de azufre (3). Para este tipo de calibración se pueden tomar muestras en 30 minutos o en 24 horas (3).

7.3.1.3 MUESTREO

7.3.1.3.1 EQUIPO PARA MUESTREO

Se utiliza una valija negra a la cual se le ensamblan dos impingers. El primero de ellos con una capacidad exacta de 30 ml en el que se coloca la solución absorbente TCM. En el segundo que posee un volumen aproximado de 70 ml se coloca lana de vidrio como filtro para humedad. Después del segundo impinger se coloca un papel filtro entre dos embudos de plástico herméticamente sellados. Seguido al filtro se coloca una aguja hipodérmica No. 24. Después de la aguja se coloca una bomba de vacío de 1/6 de caballo de fuerza. Todas las uniones se realizan con manguera de plástico de 7 mm y se sellan con silicone (ver anexo No. 1). Este equipo diseñado y elaborado en el Laboratorio del Monitoreo del Aire puede transportarse a los puntos de muestreo y conectarse a una fuente de voltaje de 110 voltios (para la bomba de vacío).

7.3.1.3.2 MUESTREO

Colocar 30 ml de solución absorbente TCM en el primer impinger (de 30 ml) y asegurarse de que todas las unidades se encuentren bien ensambladas. Colocar un flujómetro entre la bomba de vacío con la aguja y el equipo. Medir el flujo durante 5 minutos. Retirar el flujómetro y unir el equipo. Colectar aire durante 24 horas a un flujo promedio de 0.200 ± 0.020 l/min. Después de las 24 horas colocar de nuevo el flujómetro y medir durante 5 minutos. El flujo promedio se calcula sumando el flujo inicial más el flujo final y dividiendo entre dos. Para obtener el flujo deseado se coloca el flujómetro y se regula la presión de la bomba de vacío hasta conseguir el valor de presión adecuado. Observar que en el primer impinger con solución absorbente se produzca un burbujeo constante.

Para muestreos de 30 minutos se utilizan el mismo equipo, incrementando el flujo y se usa cuando las concentraciones de dióxido de azufre son muy altas (ver referencia No. 3).

Los muestreos se realizan durante 24 horas una vez a la semana en dos puntos de muestreo, uno en la Escuela de Formación de

Formación de Profesores de Enseñanza Media (Avenida Petapa y 32 calle) y el otro en la zona 21 (53 calle final Avenida Petapa, 15 Av. B 9-49 Colonia Bellos Horizontes). Los meses a muestrear comprenden de marzo a junio de 1997. También se realizarán dos mediciones con fines comparativos en la Calzada San Juan y en la 5ª calle zona 2 final Anillo Periférico y E.F.P.E.M. en el mes de agosto de 1997.

7.3.1.3.3. ALMACENADO Y TRANSPORTE DE LA MUESTRA

Remover el primer impinger con solución absorbente TCM y tapar inmediatamente. Verificar que la temperatura del absorbente no sea mayor de 25°C. Si la muestra no se analiza en 12 horas almacenar a 5°C +/- 5°C hasta el análisis. El análisis se debe efectuar en 30 días. Si la muestra se transporta por más de 12 horas es recomendable utilizar enfriadores térmicos. Si después del transporte la temperatura de la solución absorbente se encuentra arriba de 10°C descartar la muestra.

7.3.1.4 ANALISIS DE LA MUESTRA

Para cada análisis preparar un reactivo blanco agregando 10 ml de solución absorbente TCM a un balón aforado de 25 ml y dos estándares de control que contengan aproximadamente entre 5 y 15 microgramos de SO₂. Los estándares se preparan según la sección 7.3.1.2. El análisis de la muestra, estándares y blanco se realiza de la siguiente manera:

1. Dejar las muestras en reposo durante 20 minutos.
2. A cada balón de 25 ml (blanco, muestra y estándares) agregar 1 ml de ácido sulfámico al 0.6% (7.3.1.1.2) y dejar que reaccione por 10 minutos.
3. Pipetear exactamente 2 ml de formaldehído al 0.2% (7.3.1.1.3) y 5 ml de pararosanilina (7.3.1.1.14) a cada balón. Comenzar un conteo de 30 minutos.
4. Aforar cada balón con agua destilada hervida y enfriar y mezclar vigorosamente.
5. Durante los 30 minutos las soluciones deben encontrarse en un rango de temperatura de 20°C a 30°C manteniendo a +/- 1°C.
6. Después de 30 minutos y antes de 60 minutos determinar la absorbancia de las soluciones a 548 nm utilizando celdas de 1

cm y agua destilada como referencia (no se utiliza el blanco debido a su alta sensibilidad ante la temperatura). Durante el lapso de 31 minutos a 59 minutos las muestras permanecen estables.

7. No dejar las muestras en reposo en las celdas porque producen un film que se adhiere a las mismas. Lavar las celdas con alcohol isopropilico.
8. El reactivo blanco debe encontrarse entre 0.03 unidades de absorbancia del intercepto determinado en la curva de calibración.

Si la absorbancia de las muestras se encuentra en un rango entre 1.0 y 2.0 se debe realizar una dilución 1:1 con una porción del reactivo blanco y redeterminar la absorbancia después de 5 minutos. Si la muestra requiere una dilución mayor de 1:1 se debe utilizar una porción menor de 10 ml de la muestra original.

7.3.1.5 MANEJO DE DESECHOS

Colocar las soluciones de desecho en una cápsula de porcelana grande. Para cada litro de solución agregar 10 g de tiras de aluminio. Dejar en reposo por 24 horas dentro de una campana de extracción de gases. Decantar el líquido sobrenadante y descartarlo. El residuo que contiene altas concentraciones de mercurio se almacena en recipientes de vidrio color ámbar que cierren adecuadamente.

7.3.1.6 CALCULOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN Y LA MUESTRA

7.3.1.6.1 Ecuación de curva de calibración:

El método de los mínimos cuadrados es utilizado para calcular una ecuación de calibración de la siguiente forma:

$$y = mx + b$$

en donde,

y = absorbancia

m = pendiente, en unidades absorbancia/ $\mu\text{g SO}_2$

x = microgramos de SO_2

b = intercepto y (en unidades de absorbancia).

La pendiente (m), intercepto (b) y coeficiente de correlación (r) se calculan según:

$$m = \frac{n \sum xy - (\sum x) (\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{y - m \sum x}{n}$$

$$r = \sqrt{\frac{m (\sum xy - \sum x \sum y / n)}{\sum y^2 - (\sum y)^2 / n}}$$

en donde n es el número de puntos de calibración.

7.3.1.6.2 Volumen total de muestra colectada:

$$V_{std} = \frac{Q_i + Q_f}{2} \times t$$

en donde,

Vstd = volumen de la muestra en litros

Qi = flujo inicial determinado en l/min

Qf = flujo final determinado en l/min

t = tiempo total de muestreo en minutos.

7.3.1.6.3 Concentración de dióxido de azufre:

Calcular y reportar la concentración de cada muestra según la siguiente fórmula:

$$\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3 = \frac{(A - A_o) (B_s) (1000)}{V_{std}} \times \frac{V_b}{V_a}$$

en donde,

A = Absorbancia de la muestra.

Ao = Absorbancia del reactivo blanco.

Bs = Recíproco de la pendiente de la curva de calibración.

Va = Volumen de solución absorbente analizado en ml.

Vb = Volumen total en el absorbente en ml.

Vstd = Volumen de la muestra en litros.

7.3.1.6.4 Estándares de control

Calcular los microgramos de SO₂ según la siguiente ecuación:

$$Ca = (A - A_0) \times Bs$$

en donde,

Ca = Microgramos de SO₂

A = Absorbancia

A₀ = Absorbancia del reactivo blanco

La diferencia entre los valores reales y los resultados de los estándares no debe ser mayor a 1 microgramo de SO₂ (3).

7.3.2 PROCEDIMIENTOS OPCIONALES PARA LA CUANTIFICACIÓN DE DIOXIDO DE AZUFRE

1. Método del formaldehído/pararosanilina: El SO₂ es absorbido en una solución buffer de ftalato ácido de potasio y formaldehído formándose un complejo dehidroximetanosulfonato el cual es cuantificado con pararosanilina con un procedimiento similar al planteado. Este método sirve para cuantificar concentraciones elevadas de SO₂ (4).
2. Método del peróxido de hidrógeno: El SO₂ es aspirado en una solución diluida de peróxido de hidrógeno, oxidándose a ácido sulfúrico. El sulfato resultante se determina según los métodos para sulfatos. El límite mínimo detectable es de 26 µg SO₂/m³ (4).
3. Método amperométrico: Método para monitoreo continuo (diario). Rango de detección de 26 a 5200 µg SO₂/m³ (4).
4. Detección de sulfuros con detector fotométrico de llama. Método para medición continua. Rango de detección de 10 a 5000 ng/min a 0.04 l/min) (4).
5. Determinación de gases que contienen sulfuro con el fotómetro de llama seguido por una separación cromatográfica con FPD (4).
6. Determinación de SO₂ por fluorescencia pulsada. Rango de detección de 2.6 a 13,000 mg/m³ (4).

7.3.3. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

7.3.3.1 Desarrollo del método (curva de calibración)

Para que la curva de calibración sea aplicable se deben cumplir con los siguientes valores para el método de los mínimos cuadrados (linealidad) (sección 7.3.1.2):

Pendiente = 0.030 ± 0.002 unidades de absorbancia/ $\mu\text{g SO}_2$

Intercepto = Menor o igual a 0.170 unidades de absorbancia cuando el color se desarrolla a 22°C (agregar 0.015 a 0.170 por cada $^\circ\text{C}$ arriba de 22°C).

Coefficiente de correlación = Mayor a 0.998.

La precisión del análisis debe ser de un 4.6% (con un nivel de confianza del 95%) basado en el análisis de los estándares de sulfito según referencia No. 3.

7.3.3.2 Determinación del grado de contaminación descriptivo.

7.3.4 DISEÑO DE MUESTREO

Se arman dos aparatos de muestreo idénticos y se colocan en un mismo punto de muestreo bajo las mismas condiciones de flujo y volumen de solución absorbente (0.02 l/min y 30 ml respectivamente). Después de muestrear durante 24 horas se analizan las muestras y se considera válido si la diferencia es menor o igual al 10% (90% de confianza). Establecido el método de recolección de la muestra se procede con el muestreo de marzo a junio utilizando un solo equipo en cada estación. Diseño no probabilístico utilizando dos puntos de muestreo por conveniencia.

7.3.5 ANALISIS DE RESULTADOS

7.3.5.1 Linealidad (Desarrollo del método): Mediante regresión lineal (concentración conocida en el eje X y respuesta analítica en el eje Y). Evaluar la ecuación de regresión por medio de t de Student para el coeficiente de correlación r y Ji cuadrada para la varianza de la pendiente.

7.3.5.2 Determinación del grado de contaminación: Para los resultados semanales y mensuales se utiliza estadística descriptiva con gráficas y tablas, comparando los resultados obtenidos con el valor máximo permitido por la OMS. Si los resultados mensuales muestran concentraciones de dióxido de azufre menores al límite máximo permitido la hipótesis queda comprobada.

8. RESULTADOS

8.1 CURVA DE CALIBRACION

TABLA No.1 Resultados de la curva de calibración y del análisis estadístico de la misma.

PARAMETRO	VALOR EXPERIMENTAL	VALOR TEORICO
Pendiente	0.0270 +/- 0.003	0.0300 +/- 0.002
Intercepto	0.0412	≤ 0.170
Coefficiente de correlación	0.999	≥ 0.998
Razón "t de student" para el coeficiente de correlación	0.800 contra 4.303 2g.l. 0.05 nivel conf.	
Razón Ji cuadrado para la varianza de la pendiente	0.3528 contra 5.9914 2g.l. 0.05 nivel conf.	

8.2 MUESTREO

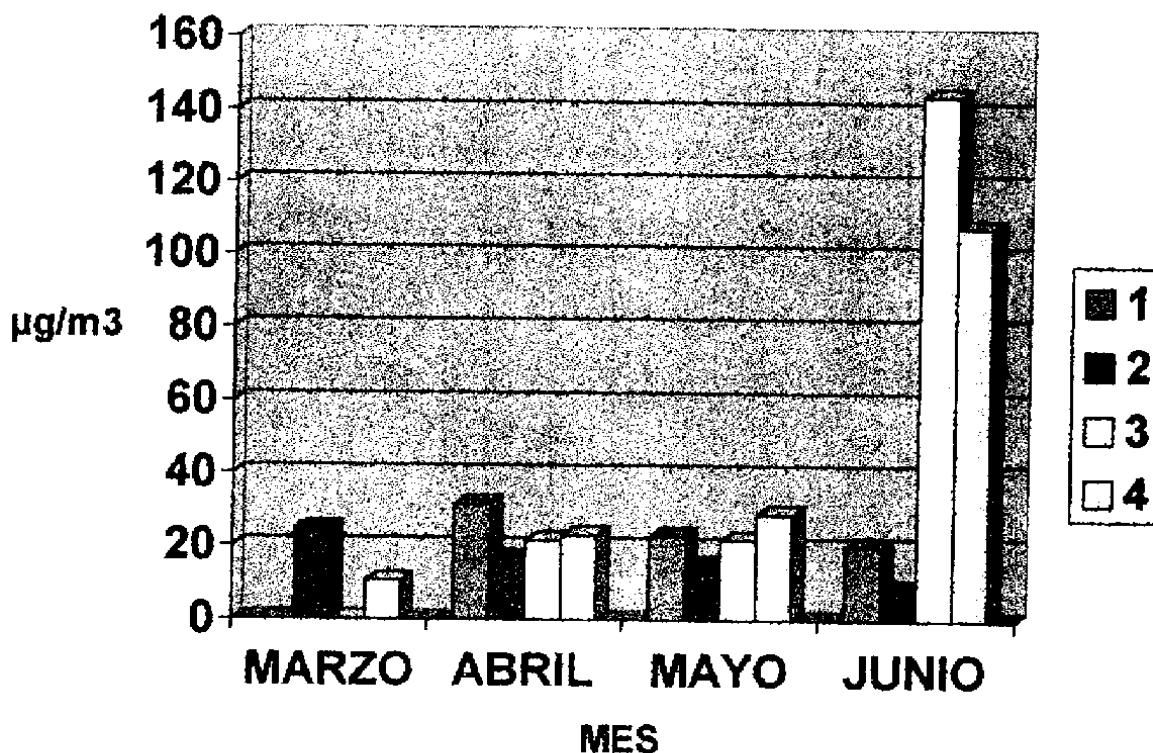
TABLA No. 2 RESULTADOS SEMANALES (Método de la pararosanilina $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$)

Mes	Semana	Estación [®] No. 1		Estación [*] No. 2	
		Análisis triplicado	Promedio por semana	Análisis Triplicado	Promedio por semana
Marzo	1	< 7.70*	< 7.70	< 7.70	< 7.70
		< 7.70		< 7.70	
		< 7.70		< 7.70	
	2	25.83	24.71	< 7.70	< 7.70
		24.80		< 7.70	
		23.50		< 7.70	
	3	< 7.70	< 7.70	< 7.70	< 7.70
		< 7.70		< 7.70	
		< 7.70		< 7.70	
	4	10.64	10.43	< 7.70	< 7.70
		10.90		< 7.70	
		9.75		< 7.70	
Abril	1	31.71	31.48	< 7.70	< 7.70
		30.50		< 7.70	
		32.23		9.41	

	2	16.40	16.18	< 7.70	< 7.70	
		15.82		< 7.70		
		16.32		< 7.70		
	3	22.33	21.68	< 7.70	< 7.70	
		21.80		< 7.70		
		20.91		< 7.70		
	4	23.08	23.11	< 7.70	< 7.70	
		23.71		< 7.70		
		22.54		< 7.70		
	Mayo	1	24.28	22.70	< 7.70	< 7.70
			23.12		< 7.70	
			20.70		< 7.70	
2		13.37	15.04	10.12	9.40	
		16.13		9.85		
		15.62		8.23		
3		22.33	21.82	< 7.70	< 7.70	
		22.40		< 7.70		
		20.73		< 7.70		
4		31.12	28.84	< 7.70	< 7.70	
		28.10		< 7.70		
		27.30		< 7.70		
Junio	1	17.43	20.16	< 7.70	< 7.70	
		21.70		< 7.70		
		21.35		< 7.70		
	2	8.12	8.52	< 7.70	< 7.70	
		9.12		< 7.70		
		8.32		< 7.70		
	3	144.55	144.00	< 7.70	< 7.70	
		145.10		< 7.70		
		142.35		< 7.70		
	4	106.73	107.56	8.23	7.91	
		108.00		8.12		
		107.95		7.38		

*El límite mínimo de detección (para un valor confiable) en un muestreo de 24 horas es de $7.7\mu\text{gSO}_2/\text{m}^3$. Las concentraciones menores a 7.7 fueron cuantificadas pero por ser menores a dicho límite se expresan en términos del mismo para evitar datos no confiables. *Estación No.1: E.F.P.E.M.(Av.Petapa y 32 Calle Z.12) * Estación No.2: Zona 21(Final Av.Petapa y 53 Calle)

GRAFICA No.1 RESULTADOS SEMANALES (Método de la pararosanilina, $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$) Estación No.1: EFPEM.



El valor máximo permitido por la OMS es de $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para un muestreo de 24 horas.

TABLA No.3 RESULTADOS DEL MUESTREO COMPARATIVO* (Método de la pararosanilina, $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$).

ESTACION	$\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$
E.F.P.E.M.	< 7.70*
C. San Juan	8.69
Periférico Z.2	< 7.70

El muestreo comparativo comprende una medición de 24 horas en cada estación durante dos semanas en el mes de agosto de 1997.

*< 7.70 indica que la concentración obtenida es menor al límite mínimo de detección para un valor confiable.

9. DISCUSION DE RESULTADOS

Según el análisis estadístico de los resultados para la curva de calibración se puede observar (tabla No.1) que tanto la pendiente como el coeficiente de correlación probablemente con un $\alpha=0.05$ no muestran diferencia estadísticamente significativa con los valores teóricos esperados por lo que muestran valores aceptables para un nivel de confianza del 95%. Probablemente con un $\alpha=0.05$ no existe diferencia significativa entre las variaciones presentadas por los valores experimentales de la pendiente y del intercepto de la curva de calibración respecto a los valores propuestos por el método de referencia por lo tanto son aceptables en el rango permitido por dicho método. Por lo anterior se obtuvo un desarrollo satisfactorio del método de la pararosanilina para la cuantificación de dióxido de azufre atmosférico (Ver cálculos del análisis estadístico de resultados en el anexo No.3).

En la tabla No.2 y en la gráfica No.1 se puede observar que los valores semanales de concentración de dióxido de azufre para la estación No.1 se mantienen en un rango aproximado de 10 a 30 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. La concentración mas baja fue menor a 7.7 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ medida en la primera y tercera semana del mes de marzo y la más alta de 144.00 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ medida en la tercera semana del mes de junio. En la tercera y cuarta semana del mes de junio las concentraciones obtenidas difieren del rango promedio al presentarse valores elevados que pueden tener un origen circunstancial provocado por una fuente móvil (por ejemplo un vehículo pesado o de transporte público emitiendo humo negro y estacionado varias horas junto al punto de muestreo) o por la combustión de materiales que contienen azufre cerca del punto de muestreo (por ejemplo llantas).

Para la estación No.2 se puede observar en la tabla No.2 que la mayoría de las mediciones presentaron concentraciones menores a 7.7 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$. El valor más alto fue de 9.40 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ medido en la segunda semana del mes de mayo.

Los resultados semanales presentados en la Tabla No.2 muestran que existe mayor nivel de contaminación en la estación No.1, por lo que puede sugerirse que dicha diferencia es un indicativo de que el

flujo vehicular es la principal fuente de contaminación en los dos puntos estudiados ya que es la principal diferencia respecto a las posibles fuentes de emisión del dióxido de azufre. La actividad industrial y doméstica, así como, la dirección y velocidad del viento presente en los dos puntos de muestreo es parecida, mientras que el flujo vehicular en la estación No.1 es mucho mayor que para la estación No.2.

Al realizar el muestreo en el mes de agosto en tres diferentes puntos de la Ciudad de Guatemala se observa (Tabla No.3) que el punto que presenta mayor cantidad de SO_2 atmosférico es la Calzada San Juan, seguido por el punto en el Anillo periférico y presentando el nivel más bajo el EFPEM en la Avenida Petapa. Dichos puntos de muestreo trazan una triangulación norte-oeste-sur para la Ciudad Capital. Estos resultados se pueden comparar únicamente desde el punto de vista del flujo vehicular ya que existen condiciones diferentes respecto a la actividad industrial y doméstica, así como, la dirección y velocidad del viento.

En el punto de la Calzada San Juan existe un elevado flujo vehicular, bastante actividad doméstica y poca actividad industrial. En el punto del Anillo Periférico existe también un elevado flujo vehicular, mediana actividad doméstica e industrial. En el punto de la Avenida Petapa el flujo vehicular es elevado, poca actividad doméstica y bastante actividad industrial. Por lo anterior se puede afirmar que la principal fuente de emisión de SO_2 la constituye el flujo vehicular y que el punto de la Calzada San Juan presenta el mayor nivel de contaminación por SO_2 atmosférico durante el mes de agosto de 1997.

Las variaciones obtenidas para un mismo punto de muestreo se deben a que la concentración del SO_2 atmosférico depende de factores como la temperatura, humedad (el agua favorece las reacciones del SO_2 atmosférico por lo que en época lluviosa tiende a disminuir su concentración en el aire), intensidad de la luz, transporte atmosférico y la superficie de las partículas en suspensión. Estos factores influyen en las reacciones químicas atmosféricas que sufre el SO_2 de las cuales la conversión a partículas en suspensión (como sulfatos de amonio, sulfatos ácidos de amonio y ácido sulfúrico) es la más importante ya que las mismas se depositan rápidamente por las lluvias. El potencial de

los sulfatos para inducir a cambios en el clima es alto por lo que se debe tomar en cuenta para el control del dióxido de azufre (12).

La presencia de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno aumentan considerablemente la velocidad de oxidación del SO_2 atmosférico principalmente en las áreas con altos índices de smog fotoquímico (12).

En términos generales se puede afirmar que para los puntos muestreados no existe contaminación severa por dióxido de azufre ya que ninguna de las mediciones excedió el valor máximo permitido por la OMS de $360 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$, sin embargo el hecho de que exista un valor cuantificado de SO_2 quiere decir que si existe contaminación por dicho compuesto aunque en un grado mínimo. Por lo anterior se acepta la hipótesis planteada para este trabajo.

Para los resultados obtenidos se debe tomar en cuenta que también existe cierta cantidad natural de SO_2 atmosférico originado principalmente por la actividad volcánica, el decaimiento biológico de la materia orgánica y la reducción de sulfatos. La cantidad agregada por procesos biológicos es menor a un millón de toneladas métricas por año (a nivel general en toda la atmósfera terrestre) lo cual representa una pequeña cantidad comparada con los 100 millones de toneladas métricas por año producidas por factores antropogénicos, principalmente la combustión de carbón y derivados del petróleo (12).

10. CONCLUSIONES

- Se desarrolló satisfactoriamente el método de la pararosanilina en la determinación y cuantificación de dióxido de azufre atmosférico.
- El mes de marzo presentó las concentraciones más bajas por semana de SO_2 atmosférico en las dos estaciones de muestreo.
- Los niveles semanales más altos de SO_2 atmosférico se presentaron durante el mes de junio para la estación No.1 y en el mes de mayo para la estación No.2.
- La estación No.1 localizada en la Avenida Petapa Zona 12 presentó los niveles más altos semanales de SO_2 atmosférico en comparación con la estación No.2 localizada al final de la Avenida Petapa Zona 21.
- La principal fuente de emisión de SO_2 en los puntos muestreados la constituye el flujo vehicular.
- En relación al muestreo comparativo el punto de muestreo de la Calzada San Juan presenta los niveles más altos de SO_2 atmosférico durante el mes de agosto, seguido por el punto del Anillo Periférico Zona 2 y el punto que presentó el nivel más bajo fue el de la Avenida Petapa.
- En todas las mediciones de las dos estaciones de muestreo comprendidas de marzo a junio, así como, en las realizadas en el mes de agosto no se excedió el nivel máximo permitido por la OMS de SO_2 atmosférico.
- Por los bajos niveles obtenidos de SO_2 atmosférico no existe contaminación severa por dicho contaminante en los puntos de muestreo utilizados en este estudio.
- Las concentraciones semanales no expresan un valor homogéneo para toda la semana, sino una cantidad que puede presentarse en un momento específico durante las 24 horas que dura el muestreo.

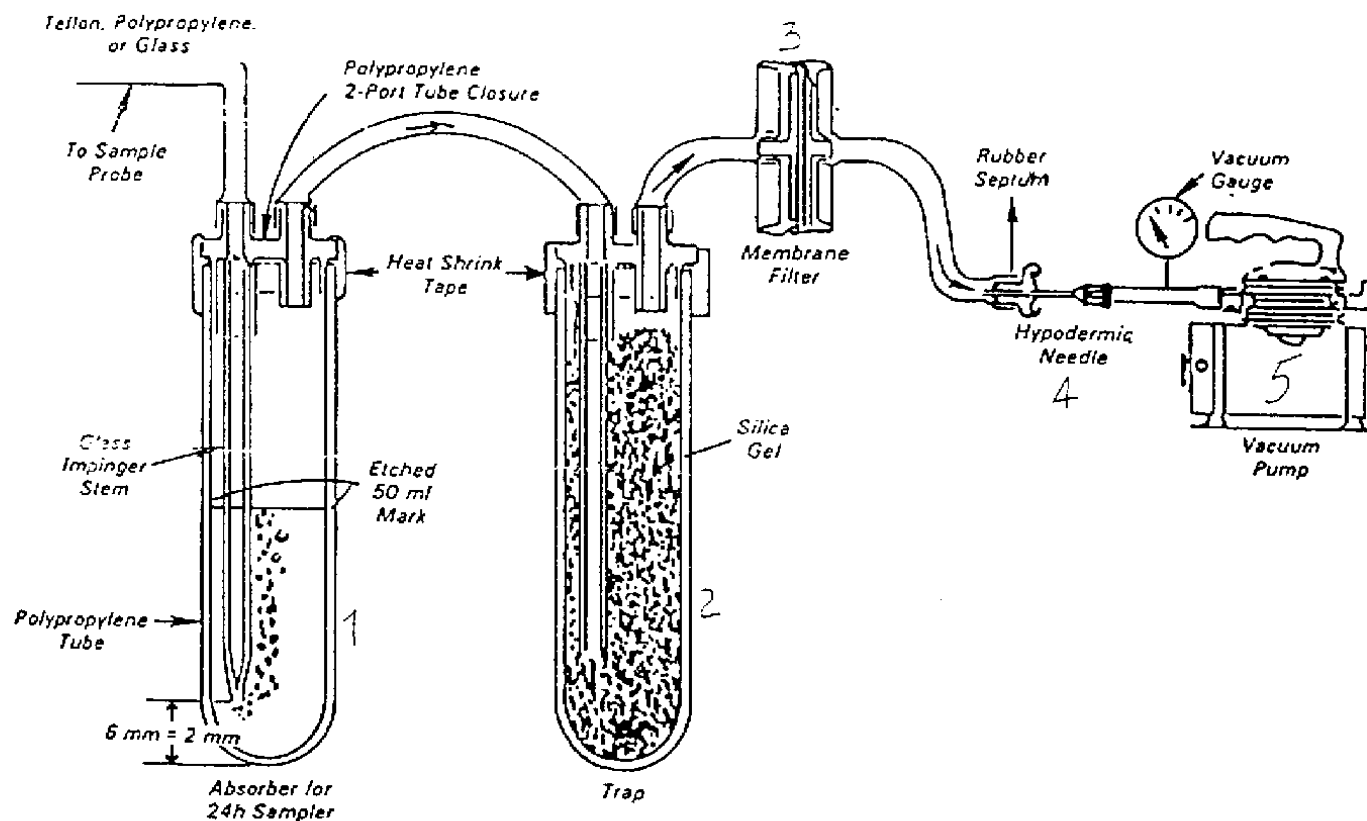
11. RECOMENDACIONES

- Determinar los niveles de SO_2 atmosférico en todas las estaciones de muestreo del Laboratorio de Monitoreo del Aire de la Escuela de Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala para poder realizar un estudio comparativo que comprenda un área más amplia de la Ciudad de Guatemala.
- Realizar mediciones continuas de SO_2 atmosférico por lo menos una vez al mes en una sola estación de muestreo para poder determinar periódicamente la calidad del aire respecto a dicho contaminante en el punto escogido de la Ciudad de Guatemala.
- Utilizar el método cromatográfico para la determinación de SO_2 atmosférico en puntos que presenten niveles muy bajos de dicho contaminante para poder reportar tales resultados con mayor confiabilidad.
- Para un mismo punto de muestreo colocar dos equipos de recolección separados por una distancia aproximada de 20 a 40 metros con el objetivo de validar una medición al evitar la influencia de factores circunstanciales en un solo equipo recolector.
- Medir la concentración de dióxido de azufre atmosférico a diferentes alturas en el mismo punto de muestreo para realizar un perfil de la presencia de dicho gas en el aire.
- Determinar la velocidad de dilución del dióxido de azufre tomando muestras a diferentes horas del día, principalmente en los períodos de mayor tráfico vehicular.

12. REFERENCIAS

1. Analysing and Interpreting Air Monitoring Data. World Health Organization. Geneva. 1980. 60p.
2. AYLESWORTH, Thomas. La Crisis del Ambiente. Fondo de Cultura Económica. México. 1974. Pp: 31 - 37.
3. Reference Method for the Determination of Sulfur Dioxide in the Atmosphere (Pararosaniline Method) revised by 47FR54899. U.S. Environmental Protection Agency. 1982. 11p.
4. LODGE, James. Methods of Air Sampling and Analysis. Third Edition. Lewis Publishers, INC. USA. 1989. Pp: 493 - 568.
5. NABEL. La Pollution de l'air 1992. Cahier de L'Environnement No. 207. Berne. 1993. Pp: 20-24.
6. KNEESE, Allen. Et.al. Costo de la Contaminación. Ediciones Marymar. Argentina. 1975. Pp: 26 - 27.
7. CHANG, R. Química General. Edit. McGraw-Hill. México. 1994.
8. QUINONEZ, L. Et.al. Contaminación atmosférica en Santiago de Chile y sus posibles efectos en la salud humana. Facultad de Medicina Universidad de Chile. 1996.
9. KANDLER, O. Relación entre la Contaminación del Aire y la decadencia de los bosques; rechazo de la teoría de Waldsterben. Unasyva. 174. Vol.44. 1993. Pp: 39-49.
10. FREEMAN, Myrick III. Control de la Contaminación del Agua y el Aire. Evaluación de Costo-Beneficio. Edit. LIMUSA. México. 1987. Pp: 41 - 49, 83, 131.
11. TURK, Amos. Et.al. Ecología - Contaminación - Medio Ambiente. Edit. Interamericana, S.A. de C.V. México. 1973.
12. MANAHAN, Stanley. Environmental Chemistry. 6th.ed. Lewis Publishers. USA. 1994. Pp: 329-338.

13. ANEXOS

ANEXO No.1
Equipo para muestreo:

Note: A midjet impinger is used for 1 hour sampling.

Figure 2. 24-Hour sampling system.

- 1: Impinger 30 ml
 2: Impinger 70 ml (trampa de humedad)
 3: Filtro (entre dos embudos de plástico)

- 4: Aguja hip. No. 24
 5: Bomba de vacío.

ANEXO No.2

Especificaciones para algunos de los reactivos a utilizar:

Agua Destilada

La pureza del agua destilada se debe verificar con el siguiente procedimiento:

1. Colocar 0.20 ml de una solución de permanganato de potasio (0.316 g/l), 500 ml de agua destilada y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado en una botella de vidrio, tapar y dejar en reposo.
2. Si el color del permanganato (rosado) no desaparece completamente después de una hora a temperatura ambiente, el agua es disponible.
3. Si el color del permanganato desaparece, el agua puede ser purificada redestilándola con un cristal de hidróxido de bario y permanganato de potasio (3).

1-butanol

Para revisar la pureza del 1-butanol colocar 20 ml de 1-butanol y 5 ml de yoduro de potasio al 20% en una ampolla de decantación de 50 ml. Agitar vigorosamente. Si aparece un color amarillo en la fase alcohólica redestilar el 1-butanol con óxido de plata y colectar la fracción media (3).

Pararosanilina

Purificación de la pararosanilina

1. Colocar 100 ml de 1-butanol y HCl 1N en una ampolla de decantación de 250 ml. Dejar equilibrar.
2. Pesar 100 mg de hidrocloreuro de pararosanilina (PRA) en un vaso de precipitado de 100 ml. Agregar 50 ml del HCl equilibrado y dejar en reposo por 15 minutos. Descartar la fase ácida que quedo en la ampolla de decantación.
3. A una ampolla de 250 ml agregar 50 ml del 1-butanol equilibrado (de la ampolla de decantación del paso No. 1). Transferir la solución ácida de (2) a la ampolla y agitar cuidadosamente para extraer. La impureza violeta se transfiere a la fase orgánica.
4. Transferir la fase acuosa (abajo) a otra ampolla de decantación de 250 ml, agregar 20 ml del 1-butanol equilibrado y extraer de nuevo.
5. Repetir la extracción con otras tres porciones de 10 ml de 1-butanol equilibrado.

6. Después de la extracción final filtrar la fase ácida a través de un algodón a un balón de 50 ml, aforar con HCl 1 N. Esta solución deberá poseer un color rojo amarillento.
7. Ensayo de pureza de la PRA purificada:
 - a) Preparar una solución buffer 1 M de ácido acético – acetato de sodio con un pH de 4.79. Disolver 13.61 gramos de acetato de sodio trihidratado con agua destilada en un balón aforado de 100 ml. Agregar 5.70 ml de ácido acético glacial (99%) y aforar con agua destilada.
 - b) Medir con pipeta volumétrica 1 ml de PRA purificada en un balón aforado de 100 ml, aforar con agua destilada.
 - c) Transferir una alícuota de 5 ml de la PRA diluida a un balón aforado de 50 ml. Agregar 5 ml del buffer preparado y aforar con agua destilada. Dejar en reposo durante una hora.
 - d) Medir la absorbancia de la solución anterior a 540 nm en un espectrofotómetro contra agua destilada como referencia. Determinar el porcentaje de PRA con la ecuación:

$$\% \text{ PRA} = \frac{A \times K}{W}$$

en donde,

A = Absorbancia de la muestra

W = peso en gramos de PRA utilizada para preparar la solución de PRA purificada. (Usar el % de pureza del fabricante para el peso exacto).

K = 21.3 para un espectrofotómetro que tiene un ancho de banda espectral de 15 nm y un paso de celda de 1 cm.

La absorbancia de la PRA purificada debe ser menor a 0.170 a 22°C. Si la absorbancia bajo estas condiciones es mayor a 0.170 se debe realizar más extracciones con 1-butanol.

ANEXO No.3

Cálculos del análisis estadístico de resultados para la curva de estándares.

a) Análisis de t de student para el coeficiente de correlación:

CALCULO	RESULTADOS EXPERIMENTALES (1)	RESULTADOS MINIMOS METODO REFERENCIA (2)
N	3	3
g.l.	2	2
Media	0.9996	0.9980
S	0.00012	0.002

$$E.S. \text{ dif.} = \sqrt{(E.S. 1)^2 + (E.S. 2)^2}$$

$$E.S. \text{ dif.} = \sqrt{(0.00012)^2 + (0.002)^2}$$

$$E.S. \text{ dif.} = 0.002$$

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{E.S. \text{ dif.}}$$

$$t = \frac{0.9996 - 0.9980}{0.002} \quad t = 0.800$$

Razón t para 2 g.l. a 0.05 = 4.303

Conclusión: Como la razón t calculada es inferior a la establecida para un nivel de confianza de 0.05 se acepta la correlación de la curva de calibración.

b) Prueba de Ji cuadrada para la varianza de la pendiente:

$$n=3$$

$$\text{Media} = 0.027$$

$$\text{Varianza } (s^2) = 0.00000441$$

$$\text{Amplitud de la media} = 0.02$$

$$X^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2}$$

$$4\sigma = 0.02$$

$$\sigma = 0.005$$

$$X^2 = (3-1)(0.0021)^2 / (0.005)^2$$

$$X^2 = 0.3528$$

Valor crítico para 2 g.l. y un nivel de confianza de 0.05 = 5.9914

Conclusión: como la razón Ji cuadrada calculada es inferior a la establecida para un nivel de confianza de 0.05 se acepta que la varianza de la pendiente de la curva es menor o igual a la propuesta por el método de referencia.




PABLO ERNESTO OLIVA SOTO
AUTOR



LICDA. THELMA ALVARADO DE GALLARDO
ASESORA



LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA
DIRECTOR



LIC. JORGE RODOLFO PEREZ FOLGAR
DECANO

