



La investigación, su esencia y arte.

FONDO EDITORIAL

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE TAYACAJA
DANIEL HERNÁNDEZ MORILLO



Influencia de los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica

<https://fondoeditorial.unat.edu.pe>

Rosalio Cusi Palomino
Cesar Augusto Ediberto Levano Salazar
Rosa Luz Galindo Pasache
Juan Alfredo Toledo Huamán

- Raúl Gerardo Avila Meza
- Fernando Eduardo Cano Legua
- Darwin Pavel Massa Guzmán
- Dante Fermín Calderón Huamani

Influencia de los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica



La investigación, su esencia y arte.

Rosalio Cusi Palomino

Cesar Augusto Ediberto Levano Salazar

Rosa Luz Galindo Pasache

Juan Alfredo Toledo Huamán

Raúl Gerardo Avila Meza

Fernando Eduardo Cano Legua

Darwin Pavel Massa Guzmán

Dante Fermín Calderón Huamani

Pampas – Tayacaja

2023

Influencia de los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica

© **Rosalio Cusi Palomino**
rosalio.cusi@unica.edu.pe

Raúl Gerardo Avila Meza
raul.avila@unica.edu.pe

Cesar Augusto Ediberto Levano Salazar
cesar.levano@unica.edu.pe

Fernando Eduardo Cano Legua
fcano@unica.edu.pe

Rosa Luz Galindo Pasache
rosa.galindo@unica.edu.pe

Darwin Pavel Massa Guzmán
darwinmassa29@gmail.com

Juan Alfredo Toledo Huamán
juan.toledo@unica.edu.pe

Dante Fermín Calderón Huamani
calderon@unica.edu.pe

Editada por:

© Universidad Nacional Autónoma de Tayacaja Daniel Hernández Morillo (UNAT) - Fondo Editorial.
Dirección: Bolognesi N° 416, Tayacaja, Huancavelica -Perú
info@unat.edu.pe
Telf: (+51) 67 -990847026
Web: <https://unat.edu.pe/>

Primera edición digital: Setiembre 2023

Libro digital disponible en <https://fondoeditorial.unat.edu.pe>

Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú N° 2023-08323
ISBN: 978-612-5123-04-6

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, su tratamiento información, la transmisión de ninguna otra forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del copyright.

Tabla de contenido

RESUMEN	7
ABSTRACT	8
INTRODUCCIÓN	9
Capítulo I	11
Marco Teórico	11
1.1. HIDROCARBUROS VOLÁTILES (HV).	12
1.1.1. Definición.	12
1.1.2. Grupo en el cual se encuentran los hidrocarburos volátiles.	12
1.1.3. Clasificación de compuestos orgánicos volátiles.	13
1.1.4. Importancia del estudio de los hidrocarburos volátiles.	20
1.1.5. Formación fotoquímica de ozono troposférico.	24
1.1.6. Papel de los hidrocarburos volátiles en la formación fotoquímica de ozono	28
1.1.7. Efectos de los hidrocarburos volátiles para la salud	34
1.2. COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL Y CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.	46
1.2.1. Combustión del gas natural.	46
1.2.2. Propiedades del gas natural como combustible.	53
1.3. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR COMBUSTIÓN DE MCI.	66
1.3.1. Contaminación atmosférica	66
1.3.2. Contaminantes y efectos.	67
1.4. MARCO CONCEPTUAL.	70
2.1. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA A ESTUDIAR.	77
2.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.	79

2.2.1.	Problema general.	79
2.2.2.	Problemas específicos.	79
2.3.	OBJETIVOS.	80
2.3.1.	Objetivo general.	80
2.3.2.	Objetivos específicos.	80
2.4.	IMPORTANCIA.	80
3.1.	HIPÓTESIS.	83
3.1.1.	Hipótesis general.	83
3.1.2.	Hipótesis específicas.	83
3.2.	VARIABLES.	83
3.3.	OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES.	84
3.4.	TIPO, NIVEL Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.	85
3.5.	POBLACIÓN Y MUESTRA.	85
3.5.1.	Población.	85
3.5.2.	Muestra:	85
3.6.	TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.	85
3.7.	INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.	85
3.8.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE DATOS.	86
4.1	GENERALIDADES.	88
4.2	MUESTREO REALIZADO	91
4.3	METODO DE ANÁLISIS PARA LOS GASES DE LA COMBUSTIÓN DEL GNV.	93
CAPÍTULO V		117
De la contrastación de la hipótesis		117

5.1. CONTRASTACIÓN DE LA HIPÓTESIS PRINCIPAL.	118
5.2. COMPROBACIÓN DE LAS HIPÓTESIS ESTADÍSTICAS.	119
CAPÍTULO VI	122
Presentación, interpretación y discusión de resultados	122
6.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	127
CONCLUSIONES	129
SUGERENCIAS	130
FUENTES DE INFORMACIÓN	131
ANEXOS	136



La investigación, su esencia y arte.

RESUMEN

La presente tesis titulada **INFLUENCIA DE LOS HIDROCARBUROS VOLÁTILES GENERADOS POR COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL EN EL NIVEL DE CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN LA CIUDAD DE ICA**, es un estudio de investigación de diseño experimental, cuyo principal objetivo es demostrar que la generación de Hidrocarburos Volátiles (HV), durante la combustión de los motores convertidos. Para demostrar la hipótesis planteada se ha sometido a análisis por cromatografía de gas a una muestra de 5 motores convertidos de distinto recorrido, a fin de determinar la variación en la composición de los gases de combustión en lo que se refiere a los HV. Según los reportes de laboratorio, a mayor recorrido hay una mayor emisión de HV. Los resultados del estudio permitirán tomar iniciativas para evitar una contaminación masiva del ambiente y por ende del organismo humano.

ABSTRACT

This thesis INFLUENCE OF VOLATILE OIL FROM NATURAL GAS COMBUSTION IN THE LEVEL OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN THE CITY OF ICA is an experimental research study design, whose main objective is to demonstrate that the generation of Volatile Hydrocarbons (VH) during combustion of converted engines. To prove the hypothesis has been subjected to gas chromatographic analysis of a sample of 5 converted engines of different route, to determine the variation in composition of the combustion gases in regard to the HV. According to lab reports, travel to high there is a greater issue of HV. The results of the study will take initiatives to prevent massive pollution of the environment and therefore the human body.

La investigación, su esencia y arte.

INTRODUCCIÓN

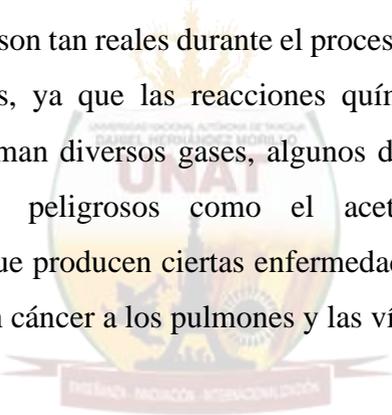
De manera genérica en la literatura clasificada que se publica en todos los países del mundo, se asevera que la combustión del gas natural en los motores de combustión interna, es mucho más ventajosa desde el punto de vista ecológico, puesto que dicha combustión es limpia, es decir, sus emisiones contienen menos contaminantes y en menor porcentaje. Sin embargo, técnicamente, estos criterios no son totalmente válidos, ya que durante la combustión de los motores se desprende en los gases de escape una serie de sustancias altamente nocivas para la salud como son los compuestos orgánicos volátiles, los mismos que conforman la gama de hidrocarburos volátiles y entre los cuales están el formaldehído, el tetracloruro de carbono, el xileno, benceno, etc., los mismos que se consideran cancerígenos.

Cuando el gas natural se “Quema” en motores que, mediante el empleo de un kit, se han convertido de gasolineros a gas natural; aquí el nivel de las emisiones es mayor por varias razones entre las que figura incluso el tiempo de uso del vehículo.

En la presente investigación se evaluarán las emisiones de los vehículos teniendo en consideración varios factores, como el tipo de motor, el tiempo de uso de dicho motor, la cantidad de

reparaciones que haya tenido y las condiciones en las que trabaja, comparando luego los resultados obtenidos.

El desarrollo de la presente investigación, se basa en estudios ya realizados, sobre la combustión del gas natural en los motores de vehículos, en los que se trata de demostrar en la práctica, si es cierto toda la teoría hasta ahora vertidas en diferentes fuentes de información, basadas exclusivamente en datos teóricos, pero que sabemos no son tan reales durante el proceso de combustión de los vehículos, ya que las reacciones químicas directas y secundarias, forman diversos gases, algunos de los cuales son extremadamente peligrosos como el acetaldehído y el formaldehído, que producen ciertas enfermedades crónicas que desencadenan en cáncer a los pulmones y las vías respiratorias.



La investigación, su esencia y arte.



Capítulo I

Marco Teórico

La investigación, su esencia y arte.

1.1. HIDROCARBUROS VOLÁTILES (HV).

1.1.1. Definición.

Los hidrocarburos volátiles (HV), son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por carbono, que se convierten fácilmente en vapor o gas y que tienen a 20°C una presión de vapor igual o mayor a 0,01 kPas, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. En general son compuestos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260° C (WHO, 1989; Guenther et al., 1995; Rudd, 1995). Los heteroátomos más habituales que forman parte de los hidrocarburos volátiles son carbono e hidrógeno (HC).

1.1.2. Grupo en el cual se encuentran los hidrocarburos volátiles.

Los hidrocarburos volátiles, en los estudios ecológicos, se incluyen dentro del grupo de los Compuestos orgánicos volátiles (COV), el término COV agrupa a una gran cantidad de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos (clorados o no), hidrocarburos poliaromáticos, y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes.

1.1.3. Clasificación de compuestos orgánicos volátiles.

De todo lo anteriormente expuesto se puede concluir de una manera general que existen dos grupos principales de compuestos orgánicos:

1. **Los tradicionales Major Air Pollutants (MAP)** o principales agentes contaminantes que comprenden dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas y los contaminantes secundarios de ozono.
2. **Hazardous Air pollutants o Agentes contaminantes peligrosos (HAP)** entre los que están comprendidos agentes químicos, físicos y biológicos de diferentes tipos. Los HAP están generalmente presentes en la atmósfera en mucha menor concentración que los MAP, aunque son más difíciles de controlar debido a que en muchas ocasiones no son identificados (Wiederkehr y Yoon, 1998). Entre los HAP los más importantes son los COVs y los PAH:
 - 2a) **Compuestos orgánicos volátiles (COVs)** emitidos principalmente a través de la combustión parcial de carburantes y a través de la evaporación de

disolventes orgánicos. De ellos destacan el benceno y el 1,3-butadieno por ser potencialmente cancerígenos. Ambos son emitidos principalmente a través de la combustión de petróleo y sus derivados.

2b) **Hidrocarburos poliaromáticos (PAH):** son compuestos emitidos en cantidades pequeñas a la atmósfera, pero son potencialmente cancerígenos (Enya *et al.*, 1997; Larsen and Larsen, 1998).

Tabla 1.

Relación de sustancias volátiles precursoras de ozono, según Directiva 2002/3/CE del Parlamento Europeo y del Consejo relativa al ozono.

Etano Etileno Acetileno	cis-2-Buteno	n-Heptano n-Octano	1,2,3- Trimetilbenceno
	1,3-Butadieno n-Pentano	i-Octano	1,3,5- Trimetilbenceno
			Hidrocarburos totales
			no metánicos ¹
Propano	i-Pentano	Benceno	Formaldehido
Propeno	1-Penteno	Tolueno	
n-Butano	2-Penteno	Etilbenceno	
i-Butano	Isopreno	m+p-Xileno	
1-Buteno	n-Hexano	o-Xileno	

Trans-2-Buteno	i-Hexeno	1,2,4- Trimetilbencen o	
----------------	----------	-------------------------------	--

1. HTNM corresponde a la suma de todos los identificados y no identificados por cromatografía de gases en el intervalo C2 a C12.

La liberación de HVs al aire puede compararse sobre la base de su capacidad para formar ozono en relación a etileno también denominado factor de producción de ozono troposférico (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential). Es importante señalar el control de la incidencia en el Medio Ambiente por el concepto POCP [NO + O3 = NO2 + O2]. Dicho control se fundamenta en el acuerdo denominado Protocolo de MONTREAL y posteriormente firmado por todos los Estados miembros de United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) el 21 de noviembre de 1991. La conversión a equivalentes de etileno está basada en la European Chemical Industry Council (CEFIC, 1998). Para 2003, POCP relacionado con emisiones de disolventes fue de 2,21 millones de kilogramos equivalentes a etileno. En las moléculas orgánicas más complejas se mide su importancia como contaminante por su capacidad de producir ozono. El factor de producción de ozono

fotoquímico (POCP) asociado a cada tipo de compuestos se indica en la Tabla 2.

Tabla 2.

Factor de producción de ozono fotoquímico

Compuesto	POCP
Alquenos	84
Aromáticos	76
Aldehídos	44
Alcanos	42
Cetonas	41
Esteres	22
Alcoholes	20

La mayoría de los compuestos orgánicos volátiles son peligrosos contaminantes del aire. Cuando se mezclan con óxidos de nitrógeno, reaccionan para formar ozono, en el nivel del suelo o «smog» (de smoke: humo y fog: niebla). Este término se usa para designar la contaminación atmosférica que se produce en algunas ciudades como resultado de la combinación de unas determinadas circunstancias climatológicas y unos concretos contaminantes. A veces, no muy frecuentemente, se traduce por neblumo (niebla y humo). Hay dos tipos muy diferentes de smog:

SMOG INDUSTRIAL

El llamado smog industrial o gris fue muy típico en algunas ciudades grandes, como Londres o Chicago, con mucha industria, en las que, hasta hace unos años, se quemaban grandes cantidades de carbón y petróleo pesado con mucho azufre, en instalaciones industriales y de calefacción (Wichmann, 2004). En estas ciudades se formaba una mezcla de dióxido de azufre, gotitas de ácido sulfúrico formado a partir del anterior y una gran variedad de partículas sólidas en suspensión, que originaba una espesa niebla cargada de contaminantes, con efectos muy nocivos para la salud de las personas y para la conservación de edificios y materiales (Fenger, 1999).

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 mejores y raramente se encuentra este tipo de polución, pero en países en vías de industrialización como China o algunos países de Europa del Este todavía es un grave problema en algunas ciudades.

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 e hidrocarburos volátiles) con otros secundarios (ozono, peroxiacilo, radicales hidroxilos, 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 perjudiciales para los seres vivos (Whittaker et al., 2004). 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.

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.

En una situación de inversión térmica una capa de aire más cálido se sitúa sobre el aire superficial más frío e impide la ascensión de este último (más denso), por lo que la contaminación queda encerrada y va aumentando.

Las reacciones fotoquímicas que originan este fenómeno suceden cuando la mezcla de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos volátiles emitida por los automóviles y el oxígeno atmosférico reaccionan, inducidos por la luz solar, en un complejo sistema de reacciones que acaba formando ozono. El ozono es una molécula muy reactiva que sigue reaccionando con otros contaminantes presentes en el aire y acaba formando un conjunto de varias decenas de sustancias distintas como nitratos de peroxiacilo (PAN), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilos (OH), formaldehído, etc. Estas sustancias, en conjunto, pueden producir importantes daños en las plantas, irritación ocular, problemas respiratorios, etc.

1.1.4. Importancia del estudio de los hidrocarburos volátiles.

La importancia de los hidrocarburos volátiles (HVs) generados por la actividad humana en la química atmosférica se estableció en los años cincuenta en los estudios realizados sobre el smog de Los Ángeles (Haagen-Smit et al.,1953). En dichos estudios se identificó el papel clave de la oxidación de estos compuestos, en presencia de luz solar y óxidos de nitrógeno, como una fuente de ozono y otros oxidantes. El conocimiento de la formación fotoquímica del smog se ha desarrollado desde entonces con ayuda de cámaras, cinéticas químicas de laboratorio, experimentación en campo, monitorización de la calidad del aire y estudios de modelado computacional.

La investigación, su esencia y arte.

A raíz de estos estudios, el smog fotoquímico ha sido detectado en casi todas las grandes ciudades a niveles que sobrepasan los valores establecidos de protección de la salud humana. Sin embargo, a pesar de la importancia que han cobrado últimamente los HVs, son escasas las investigaciones llevadas a cabo para su identificación, determinación y cuantificación, especialmente en ambientes rurales.

Los procesos biogénicos naturales también suponen un aporte de HVs a la atmósfera e incluyen las emisiones de plantas, árboles, animales, incendios forestales, procesos anaerobios en turberas y pantanos, etc. Por otra parte, algunos HVs también están presentes en la atmósfera como resultado de la degradación fotoquímica de otros HVs.

El estudio de los HVs resulta de especial relevancia debido a que dichos contaminantes juegan un papel importante en muchos de los problemas medioambientales actuales:

- a) *Agotamiento del ozono estratosférico.* Muchos HVs presentan gran estabilidad química y son capaces de alcanzar la estratosfera. Si contienen cloro o bromo en su estructura, los procesos de fotólisis estratosférica y la destrucción a cargo del radical hidroxilo pueden conducir a la liberación de compuestos desencadenantes de la destrucción de ozono (Derwent, 1995).
- b) *Efectos tóxicos o carcinogénicos en la salud humana.* Muchos HVs causan efectos directos sobre la salud humana mediante su olor, o por su efecto narcótico.

Especial interés tienen aquellos que presentan efectos carcinogénicos como el benceno y el 1,3-butadieno (WHO, 2000), que son agentes inductores de leucemia, o los hidrocarburos policíclicos aromáticos, que están clasificados como carcinogénicos y mutagénicos (Ho y Lee, 2002).

c) *Formación fotoquímica de ozono troposférico.* En presencia de óxidos de nitrógeno y luz solar, los HVs reaccionan formando ozono (Atkinson, 2000), que no sólo resulta alarmante para la salud humana, sino también para cultivos y vegetación, receptores sobre los que ejerce un efecto fitotóxico (Sandermann *et al.*, 1997; Krupa y Manning, 1988). Por tanto, los HVs no sólo presentan problemas de acción directa, sino también como contaminantes secundarios, siendo precursores de sustancias oxidantes.

d) *Potenciación del efecto invernadero global.* Si los HVs que se acumulan en la troposfera tienen la capacidad de absorber radiación infrarroja terrestre o solar pueden potenciar el efecto invernadero. Algunos compuestos carecen de dicha capacidad, pero pueden modificar las distribuciones globales de otros gases

que sí la poseen. En consecuencia, pueden contribuir mediante la formación de ozono troposférico (gas de efecto invernadero que posee un potencial 2.000 veces superior al CO₂) o aumentando o disminuyendo la distribución de radical hidroxilo troposférico y, por tanto, perturbando la distribución de metano (Derwent, 1995).

- e) *Acumulación y persistencia en el ambiente.* Algunos HVs, especialmente los de alto peso molecular, superan los procesos de oxidación y se vuelven persistentes, siendo adsorbidos sobre partículas y transportados a largas distancias (Guo *et al.*, 2004).

Debido a los motivos enunciados anteriormente, la mayor parte de los estudios sobre Hidrocarburos volátiles se han desarrollado en ciudades (Ho y Lee, 2002; Fernández-Martínez *et al.*, 2001; Pankow *et al.*, 2003; Mohamed *et al.*, 2002; Brocco *et al.*, 1997), donde sus mayores concentraciones están relacionadas con el tráfico y determinadas actividades industriales; no obstante, también se han realizado estudios en espacios interiores (Baek *et al.*, 1997; Chao y Chan, 2001; Lee *et al.*, 2002; Park y Jo, 2004), como restaurantes, colegios,

etc., donde la población ocupa la mayor parte de su tiempo y la exposición total a determinados hidrocarburos volátiles es superior a la esperada. Sin embargo, los estudios en zonas rurales son muy escasos (Cerqueira et al., 2003; Guo et al., 2004). Asimismo, a pesar de conocerse su actividad como precursores de ozono, pocos son los estudios que relacionan ambos parámetros.

1.1.5. Formación fotoquímica de ozono troposférico.

La emisión de una gran variedad de gases contaminantes (óxidos de nitrógeno e Hidrocarburos volátiles) en la troposfera (10-15 Km de distancia) pueden presentar un alto riesgo como resultado de la oxidación de estos. Esto puede llevarnos a una gran variedad de productos oxidados que son potencialmente más dañinos que sus precursores. Debido a que la mayor parte de los procesos químicos que dirigen este tipo de reacciones están gobernados por la luz solar, los productos oxidados son denominados comúnmente como contaminantes fotoquímicos secundarios e incluyen contaminantes fotoquímicos como el ozono (O₃). De lo dicho anteriormente podemos concluir su importancia, así como la identificación y cuantificación de los procesos

que implican la generación de ozono y otros contaminantes fotoquímicos secundarios. (Atkinson et al., 1997 a,b; De- More et al., 1997).

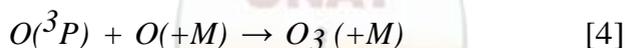
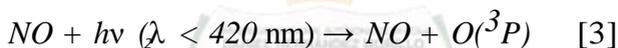
Los óxidos de nitrógeno, fundamentalmente el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO₂), generalmente agrupados bajo la fórmula común NO_x, son librados a la troposfera (la capa más baja de la atmósfera) a partir de diversas fuentes biogénicas o antropogénicas (Logan, 1983; IPCC, 1995; Lee et al., 1997). Se calcula que aproximadamente un 40% de las emisiones globales provienen de la quema de combustibles fósiles, lo que incide directamente en la inmediata vecindad de la atmósfera planetaria, fundamentalmente en forma de NO, con alrededor del 10% de NO₂. Este último puede también formarse en pequeña proporción a partir del NO por reacción con oxígeno, mediante la ecuación [1].

No obstante, en las condiciones troposféricas más habituales, la proporción de NO₂ producido a través de la ecuación [1] es mínimo, pues la mayoría del dióxido de nitrógeno se produce a través de la rápida reacción (en

aproximadamente un minuto) con O₃ (ozono) indicada en la ecuación [2]:



Por otra parte, durante las horas de luz solar, el dióxido de nitrógeno es convertido de nuevo en óxido nítrico según muestran las ecuaciones [3] y [4]:



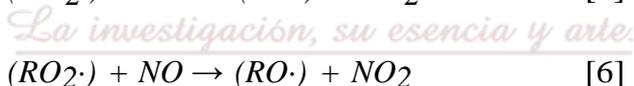
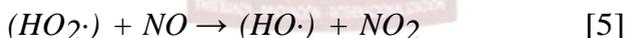
donde M representa un tercer componente, generalmente N₂. Por tanto, las ecuaciones [2]-[4] forman un ciclo con una nula producción neta.

La investigación, su esencia y arte.

En efecto, en ausencia de ninguna otra reacción secundaria, estaríamos ante un estado estacionario, de manera que las concentraciones de NO y NO₂ estarían relacionadas con la concentración de O₃. Así pues, debido a su rápida Inter conversión, el comportamiento del óxido nítrico y del dióxido de nitrógeno está

íntimamente interconectado, por lo que se les agrupa bajo la denominación global de NO_x .

No obstante, existen otros procesos químicos mediados por la luz solar que Inter convierten las dos especies a través de radicales libres. Especialmente importantes son los que proceden a través de radicales peróxidos, ya sean del tipo hidroperóxido ($\text{H-O-O}\cdot$) o de tipo orgánico ($\text{R-O-O}\cdot$), los cuales se originan en la troposfera como intermedios en la oxidación fotoquímica tanto de monóxido de carbono (CO) como de otros HVs, como veremos más adelante. Las rutas adicionales para la Inter conversión entre las especies NO_x se reflejan en las ecuaciones [5] y [6]:



Sin embargo, como estas dos rutas de conversión de NO hasta NO_2 no consumen ozono, la introducción del exceso de NO_2 generado vía [5] y [6] en el proceso foto lítico representado en [3] y [4] implica una fuente neta de producción de ozono a nivel troposférico, con

las funestas consecuencias que se comentarán más adelante.

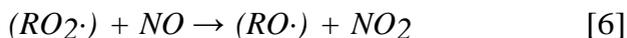
Existen otras transformaciones químicas de NO_x que llevan a la generación de una amplia variedad de compuestos oxidados de nitrógeno, tanto de tipo orgánico como inorgánico, normalmente denominados NO_y , que incluye NO , NO_2 , óxidos superiores (trióxido de nitrógeno, NO_3 , o pentóxido de nitrógeno, N_2O_5), oxiácidos (ácido nítrico, HNO_3 ; ácido peroxinitrico, HO_2NO_2 ; y ácido nitroso, HONO), peroxinitratos orgánicos (RO_2NO_2), o nitratos orgánicos (RONO_2). De esta forma, a las especies NO_y excluyendo a NO_x se les suele llamar NO_z (Volz-Thomas y cols., 1995; Colvile y cols., 1996). La mayoría de estas especies se generan durante el día, a través de diferentes procesos.

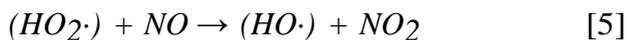
1.1.6. Papel de los hidrocarburos volátiles en la formación fotoquímica de ozono

Está perfectamente establecido desde hace mucho tiempo (Haagen-Smit y Fox, 1954, 1956; Leighton, 1961) que la formación de ozono en la troposfera está

promovida por los hidrocarburos volátiles. Tal y como hemos indicado anteriormente, se pueden originar especies radicalarias del tipo peróxido, los cuales catalizan la oxidación total de los hidrocarburos livianos hasta dióxido de carbono y agua, originándose igualmente especies oxidadas intermedias de naturaleza carbonílica (aldehídos, cetonas o monóxido de carbono), y la consecuente generación colateral de ozono. En efecto, una ingente variedad de hidrocarburos livianos emitidos de diversas fuentes biogénicas y antropogénicas pueden entrar a formar parte de este ciclo de oxidación.

De manera común a los procesos de oxidación troposférica de la mayoría de los compuestos orgánicos, la oxidación se inicia a través de radicales hidroxilos ($HO\cdot$) (ecuación [7]), desencadenado una rápida secuencia de reacciones tal y como se indica a continuación:





Puesto que se generan radicales hidroxilos en el último paso (ec. [5]) estamos ante un ciclo catalítico en el cual las diversas especies radicalarias actúan como propagadores del mismo. Tal y como vimos anteriormente, los procesos [5] y [6] juegan un papel fundamental en el ciclo de interconversión de NO hasta NO₂ y la subsiguiente liberación de ozono.

El proceso genérico [9] muestra cómo los radicales RO· se convierten en hidroperóxido. El mecanismo de este paso depende obviamente de la naturaleza de RO· y, por ende, de la estructura del compuesto orgánico de partida. Para pequeños radicales (ejemplo, CH₃O·), la producción de hidroperóxido consta de un solo paso, por reacción con oxígeno, originando a su vez un producto de oxidación tipo aldehído o cetona, del tipo genérico R-HO (formaldehído en este caso), tal y como se indica en la ecuación [10].

Los radicales orgánicos de cadena más larga pueden también sufrir otros procesos de descomposición

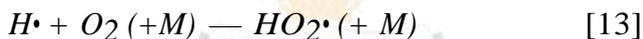
térmica o de isomerización, para cadenas de al menos 4 átomos de carbono. En estos casos, el mecanismo implica diversos pasos, lo que conlleva la existencia de otros intermedios radicalarios, aunque en la mayoría de los casos se genera el radical hidropéroxido en el paso final. Por tanto, si asumimos la reacción [10] como el mecanismo general de reacción de los radicales $RO\cdot$, el proceso general de oxidación del alcano RH hasta R_2HO se puede representar en la ecuación [11].



Así pues, por cada molécula de alcano que se oxida en la troposfera se generan dos moléculas de ozono, con los consiguientes perjuicios ya comentados. Y lo que es aún más grave, como la fotólisis del ozono es una de las principales fuentes de producción de radicales hidropéroxidos, tal y como se comentará más adelante, nos encontramos ante un perverso círculo vicioso auto catalítico.

No obstante, sólo estamos ante la punta del iceberg, puesto que los primeros compuestos generados por oxidación (R_2HO) pueden seguir oxidándose por

mecanismos similares, generando más ozono, hasta que llegan a su último grado de oxidación (CO_2). El penúltimo producto oxidado es de manera habitual el monóxido de carbono (CO), pues de hecho su mayor fuente de producción es la oxidación atmosférica de compuestos orgánicos. Por supuesto, su oxidación hasta dióxido de carbono también genera radicales hidropéroxido y ozono:



Hemos descrito de manera sucinta la química subyacente a la oxidación atmosférica de alcanos; por lo que respecta a otros hidrocarburos livianos, los mecanismos suelen ser similares. De manera genérica, para HVs de bajo peso molecular (como metano, etano, etileno, metanol, terc-butanol, acetaldehído, acetona y éter dimetílico), los mecanismos son bien conocidos (Atkinson, 1994, 1997; Atkinson y cols., 1997a; Jenkin y cols., 1997a). Para muchos otros, los

mecanismos de oxidación definidos por analogía con los anteriores son bastante consistentes con los datos experimentales, y se puede de esta forma postular posibles mecanismos de oxidación para otros HV de los que se disponga de pocos datos experimentales (Porter y cols., 1997). No obstante, existen aún dudas acerca de los mecanismos de oxidación de hidrocarburos aromáticos o de terpenos.

Por tanto, la velocidad de oxidación de los HV depende de la concentración ambiental de radicales $\text{HO}_x\cdot$, la cual está controlada por un delicado balance entre los procesos que los originan y los que los destruyen.

Así, estos radicales [hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) e hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$)], se generan a través de la fotólisis de diferentes especies que existen en la atmósfera a nivel de trazas.

En efecto, la radiación solar que penetra en las capas más bajas de la atmósfera lo hace en ondas de longitudes de onda mayores de 290 nm, por lo que las especies que son potenciales generadores de radicales serán aquellas que sean capaces de absorber a dichas longitudes de onda, de manera que se debe romper el enlace más débil de la estructura molecular

(Jenkin y Clemitshaw, 2000). Entre los compuestos que son capaces de generar estos radicales citaremos el ozono, diversos aldehídos volátiles (fundamentalmente formaldehído), así como el ácido nitroso (HONO).

Por lo que se refiere a su eliminación, existen diferentes mecanismos por los que desaparecen, y se transforman en los llamados reservorios, puesto que pueden volver a producirse a partir de lo mismo vía reacciones termo o fotoquímicas. La forma más habitual de desaparición es a través de la coligación de dos radicales entre sí (dos radicales hidroperóxidos originarían una molécula de peróxido de hidrógeno y una de oxígeno; un radical hidroxilo coligado con un radical hidroperóxido originaría una molécula de agua y otra de oxígeno), o bien a través de las ya comentadas reacciones con estructuras tipo NO_x .

1.1.7. Efectos de los hidrocarburos volátiles para la salud

Los efectos de los compuestos orgánicos volátiles para la salud pueden variar mucho según el compuesto y comprenden desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos. Esos efectos dependerán

de la naturaleza de cada compuesto y del grado y del período de exposición al mismo. La exposición a estos contaminantes puede realizarse por inhalación, ingestión o contacto con la piel. La mayor parte de los estudios se refieren a contaminación en espacios interiores debido a la mayor abundancia de estos contaminantes y son menores los estudios referidos a exteriores (Godish, 1989; Lee *et al.*, 2001, 2002a, 2002b; Li *et al.*, 2001; USEPA, 1991).

En general, la exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, riñones y el sistema nervioso central y cáncer. La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria (6,7-10 USEPA, 1991; DHS, 1989; Godish, 1981,1990; USEPA, 1987).

Como veremos a continuación, muchos de los disolventes más habituales presentan diversos riesgos tanto medioambientales como para la salud, puesto que la mayoría son bastante volátiles.

- a) Así, por ejemplo, los hidrocarburos saturados, amén de su volatilidad y alto grado de inflamabilidad, suponen un grave riesgo si son inhalados, afectando al Sistema Nervioso Central (originando desinhibición y/o depresión), a los pulmones, de manera que una exposición prolongada a los mismos puede originar cardiomiopatías, atrofia cerebral, o inclusive demencia. Y ya se ha comentado anteriormente sus efectos nocivos como consecuencia de la generación de ozono en la troposfera.
- b) Los compuestos orgánicos clorados son la base de muchos productos químicos sintéticos usados en el hogar; siendo algunos de ellos cancerígenos.

Los hidrocarburos halogenados, tipo cloroformo, diclorometano, tetracloruro de carbono o 1,1,1-tricloroetano, por citar alguno de los más empleados de entre este tipo de compuestos, los cuales poseen una enorme capacidad de disolver a un altísimo número de compuestos orgánicos. Estos disolventes, muy volátiles, pueden originar problemas de irritación y dermatitis a nivel tópico, y si se inhalan,

conducen a alteraciones en el SNC, riñón, hígado o corazón. Inclusive, se piensa que este tipo de disolventes pueden ser carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos. De especial importancia son los hidrocarburos que contienen tanto cloro como flúor, los llamados clorofluorocarbonados, o más habitualmente, CFCs. Estos compuestos (los más representativos serían el tricloro- rofluorometano o el diclorodifluorometano, los llamados freones), aunque presentan un menor riesgo de producir los efectos nocivos de los hidrocarburos que solamente contienen cloro, representan un grave peligro, pues dada su extrema volatilidad ascienden hasta la estratosfera y producen la consabida destrucción de la capa de ozono. También se incluyen entre éstos a los bifenilos policlorados (PCB) contaminantes industriales prohibidos en la actualidad y los cloruros de polivinilo (PVC). En el caso del cloruro de vinilo es un carcinógeno bien conocido para el hombre. Su metabolito epoxi puede provocar un tumor muy raro, el angiosarcoma de hígado. Presenta una reactividad óptima que le permite alcanzar el núcleo celular sin ser inactivado, como ocurre con otros

compuestos de vinilo más ricos en cloruros. Una vez en el núcleo se une de forma covalente con el ADN. El efecto de los compuestos clorados como el cloroformo se ha relacionado en varios estudios con los cánceres de vejiga y recto (Morris *et al.*, 1992). Los PCB se han utilizado en muchas aplicaciones industriales como aislantes eléctricos. En España existe un escaso conocimiento sobre la cantidad de PCB almacenados y las condiciones de las instalaciones que las contienen) (Portaa *et al.*, 2004). Diversos estudios han observado que en España muchas muestras de carne, pescado, huevos, leche, mantequilla, queso, cereales, contienen residuos de PCB o isómeros de lindano como el β -hexacloro-rociclohexano (Portaa *et al.*, 2004).

La investigación, su esencia y arte.

c) Por lo que respecta a los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, benzonitrilo, o aromáticos clorados), su volatilidad también les hace peligrosos, en especial en el caso del benceno, compuesto cabeza de serie. Cuando se liberan, diferentes microorganismos pueden degradarlos mediante procesos de oxidaciones a mayor o menor escala, pero si estos compuestos llegan a entornos

anaeróbicos (como suelos, por ejemplo), su degradación se ralentiza de manera considerable. El benceno es un conocido cancerígeno humano y una fuente importante de él, es la pintura, aunque se puede encontrar en resinas, aceites, plásticos, detergentes, explosivos, productos farmacéuticos, etc. Generalmente es liberado al medio ambiente a través de la combustión de la gasolina, la cual contiene aproximadamente un 1% de benceno. El benceno es absorbido en el organismo siguiendo varios caminos entre los que incluimos inhalación, contacto a través de la piel, e ingestión produciendo en función del tiempo y tipo de exposición a diferentes tipos de lesiones. Parece ser que el benceno es metabolizado por el hígado para originar diferentes tipos de metabolitos, entre ellos el muconaldehido (2,4- hexadienodial), el cual se une de manera covalente tanto a las cadenas de ADN como a diferentes proteínas (Latriano y cols., 1986), por lo que la exposición continuada al benceno tiene efectos mutagénicos y teratogénicos y se ha relacionado con el aumento de leucemia en la población, como se ha podido comprobar en estudios

realizados en laboratorio (Suh *et al.*, 2000). Sobre la base de los estudios realizados en humanos y animales se ha calculado que la inhalación de benceno produce una unidad de riesgo para cáncer de $8,3 \times 10^{-6}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (ATSDR, 1991). Se estima que el 70-75% del riesgo de cáncer se atribuye a compuestos como el benceno, 1,3 butadieno y formaldehído (Morello-Frosch *et al.*, 2000). El humo del tabaco también contiene benceno. Por otra parte, las alfombras son una fuente muy importante de benceno y formaldehído. Una alfombra típica puede contener más de 120 diferentes agentes químicos.

- d) Los alcoholes (metanol, etanol, n-propanol, o isopropanol) son un tipo de disolventes relativamente «verdes», aunque su volatilidad e inflamabilidad puede originar, si existe una exposición prolongada, problemas de irritación ocular, dolores de cabeza, fatiga o pérdida de concentración.
- e) Los éteres (fundamentalmente el éter dietílico o el tetrahidrofurano, THF) son muy frecuentemente usados para disolver productos orgánicos, pues posteriormente pueden eliminarse con facilidad por

una simple destilación, aunque su extremada volatilidad origina riesgos de explosión, acentuada por la posibilidad de formar peróxidos inestables. Generalmente se les suele considerar como no muy nocivos para el entorno, pero recientemente se ha detectado que el empleo de terc-butil metil éter (TBME) como sustitutivo del tetraetilplomo en las gasolinas puede conllevar diferentes riesgos para la salud humana o animal (US. EPA, 93).

- f) Por último, los disolventes polares apróticos, tipo acetona, 2-butanona, acetonitrilo, N, N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), o hexa- metilfosforamida (HMPA), tan habituales en cualquier laboratorio orgánico, tampoco están exentos de peligros. Las cetonas presentan una casuística semejante a los éteres, mientras que el acetonitrilo puede inhibir la cadena respiratoria. La DMF puede originar daños renales o hepáticos, e inclusive puede conducir a problemas de impotencia; el DMSO origina dermatitis y mal funcionamiento hepático, y finalmente, la HMPA, aunque es menos volátil, también puede incidir sobre los pulmones, riñones y CNS.

No incluido en esta clasificación, pero de gran importancia por su toxicidad es el formaldehído. El formaldehído es un gas incoloro emitido por muchos materiales de la construcción y productos relacionados como gomas y resinas. Sin embargo, el formaldehído es usado fundamentalmente como un intermedio químico en la fabricación de urea, fenol y resinas de melamina, así como en otras muchas aplicaciones. Debido a que el formaldehído es un sensibilizador del sistema inmunológico puede causar alergias múltiples y sensibilidades a sustancias totalmente no relacionadas, si la exposición es permanente. Tos, asma y bronquitis son también síntomas de exposición a formaldehído. Exposiciones continuas a formaldehído se han asociado con una mayor incidencia de cáncer de pulmón y cáncer nasofaríngeo. La unidad de riesgo de inhalación para el formaldehído se ha estimado en $1,3 \times 10^{-5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Cuando el 1,3 butadieno y otras sustancias encontradas en los HVs (e.g.: propano, propeno, butano o vinil acetileno) son quemados, se generan cantidades significativas de compuestos aromáticos polinucleares (HAPs). Estos compuestos no volátiles constituyen un grupo de contaminantes considerado de estudio prioritario debido a

sus propiedades mutagénicas, tóxicas y cancerígenas. En zonas urbanas, las mayores emisiones se hayan asociadas al tráfico, en particular a los motores diésel, mientras que las calefacciones domésticas de carbón y madera principalmente, seguidas de las emisiones de procesos industriales de producción de aluminio y coque serían las fuentes principales en zonas rurales e industriales. De lo dicho se deduce que estas sustancias son extraordinariamente ubicuas, siendo el más conocido el 3,4 α -benzopireno presente en el humo del tabaco. Es un mutágeno indirecto, ya que debe ser biotransformado previamente a su metabolito epoxi para ejercer su acción genotóxica. Este último tiene gran afinidad por el ADN, con el que forma fácilmente eductos (Rodríguez, 1993). Se han descrito tumores de pulmón y piel (cara, manos, escroto) en trabajadores expuestos directamente a este tipo de sustancias.

Los niños son potencialmente una población de riesgo debido a que son especialmente vulnerables debido a que sus mecanismos de desintoxicación no están completamente desarrollados y sus órganos están en formación. Además, están más expuestos que los adultos; un niño menor de cinco años consume tres a cuatro veces

más comida y bebe más agua y zumos que un adulto por unidad de peso corporal. En un estudio realizado en Minneapolis se analizó la concentración de once HV en sangre en una muestra de 150 niños comprobando que la concentración de estos compuestos excedió a la de los adultos incluyendo fumadores (Sexton et al., 2005). En España la red INMA está llevando a cabo un estudio sobre los efectos de contaminantes entre los que se analizan los HV sobre 3.600 mujeres desde el inicio del embarazo hasta los 4-6 años de edad (Ramon et al., 2005). Otra causa muy importante de contaminación en ambientes interiores surge de los residuos de la combustión. El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro que como es bien sabido, causa la muerte en niveles ligeramente altos. Sin embargo, menos conocido es el hecho de su gran toxicidad en dosis mucho más bajas, donde puede tener serios efectos en funciones cognitivas superiores tales como la memoria, la concentración y el razonamiento. La exposición crónica del monóxido de carbono también puede resultar en sensibilidades químicas múltiples ya que interfiere con los métodos de desintoxicación en el hígado causando una sobrecarga tóxica.

En la UE, las emisiones del tráfico han bajado entre 1990 y 2000 cerca del 21% de NO_x, 36% de CO, 38% de compuestos orgánicos volátiles no metano (COVMN), y 43% de SO₂. Este alentador e importante resultado es la consecuencia de la introducción de los escapes catalíticos, de la renovación de los vehículos, y de la utilización de carburantes que contaminan menos el ambiente. Por lo tanto, esto significa que la innovación tecnológica es una interesante ayuda para mejorar la calidad del aire y para bajar la contaminación, pero, actualmente, la mayoría de la población europea está expuesta a niveles de contaminación mucho más elevados del límite tolerable. Los estudios realizados sobre los niños son muy variados y nos muestran los efectos relativos a enfermedades respiratorias agudas, pero también los efectos relativos a problemas respiratorios menos graves como la tos y el catarro. Estos efectos son más evidentes en los niños, con predisposiciones al asma y a las alergias por lo que probablemente podemos concluir que las alergias al ambiente se vuelven más agudas a causa de los agentes contaminantes del aire como consecuencia de la introducción de los escapes catalíticos, de la renovación de los vehículos, y de la utilización de carburantes que

contaminan menos el ambiente. Por lo tanto, esto significa que la innovación tecnológica es una interesante ayuda para mejorar la calidad del aire y para bajar la contaminación, pero, actualmente, la mayoría de la población europea está expuesta a niveles de contaminación mucho más elevados del límite tolerable. Los estudios realizados sobre los niños son muy variados y nos muestran los efectos relativos a enfermedades respiratorias agudas, pero también los efectos relativos a problemas respiratorios menos graves como la tos y el catarro. Estos efectos son más evidentes en los niños, con predisposiciones al asma y a las alergias por lo que probablemente podemos concluir que las alergias al ambiente se vuelven más agudas a causa de los agentes contaminantes del aire.

La investigación, su esencia y arte.

1.2. COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL Y CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE.

1.2.1. Combustión del gas natural.

El gas natural es el combustible fósil con menor impacto medioambiental de todos los utilizados, tanto en la etapa de extracción, elaboración y transporte, como en la fase de utilización.

Respecto a la fase de extracción, la única incidencia medioambiental está ligada a los pozos en los que el gas natural se encuentra ligado a yacimientos de petróleo que carecen de sistemas de reinyección. En esos casos el gas se considera como un subproducto y se quema en antorchas (ver foto). Por otro lado, la transformación es mínima, limitándose a una fase de purificación y en algunos casos, eliminación de componentes pesados, sin emisión de efluentes ni producción de escorias.

Las consecuencias atmosféricas del uso del gas natural son menores que las de otros combustibles por las siguientes razones:

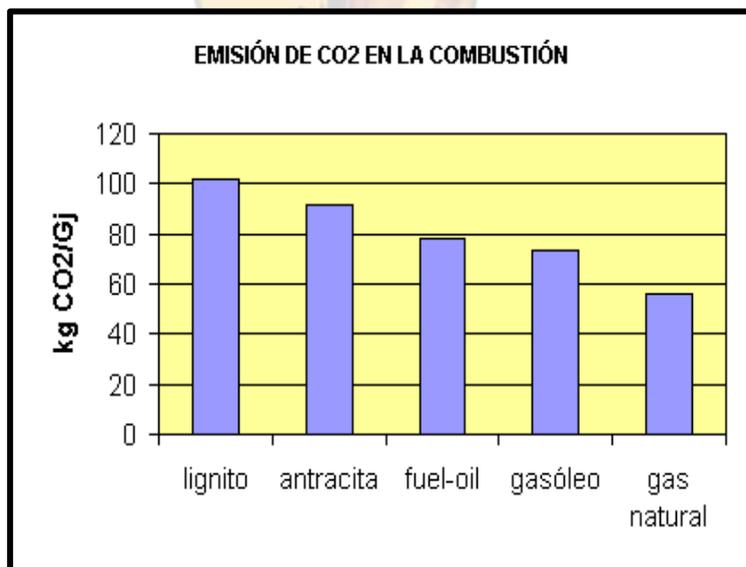
- La menor cantidad de residuos producidos en la combustión permite su uso como fuente de energía directa en los procesos productivos o en el sector terciario, evitando los procesos de transformación como los que tienen lugar en las plantas de refino del crudo.
- La misma pureza del combustible lo hace apropiado para su empleo con las tecnologías mas eficientes: Generación de electricidad mediante ciclos combinados, la producción simultánea de calor y

electricidad mediante sistemas de cogeneración, climatización mediante dispositivos de compresión y absorción.

- Se puede emplear como combustible para vehículos, tanto privados como públicos, mejorando la calidad medioambiental del aire de las grandes ciudades.
- Menores emisiones de gases contaminantes (SO_2 , CO_2 , NO_x y CH_4) por unidad de energía producida.

Figura 1.

Emisiones de CO_2 en varios combustibles.



Emissiones de CO₂

El gas natural como cualquier otro combustible produce CO₂; sin embargo, debido a la alta proporción de hidrógeno-carbono de sus moléculas, sus emisiones son un 40-50% menor de las del carbón y un 25-30% menor de las del combustible diesel.

Emissiones de NO_x

Los óxidos de nitrógeno se producen en la combustión al combinarse radicales de nitrógeno, procedentes del propio combustible o bien, del propio aire, con el oxígeno de la combustión. Este fenómeno tiene lugar en reacciones de elevada temperatura, especialmente procesos industriales y en motores alternativos, alcanzándole proporciones del 95-98% de NO y del 2-5% de NO₂. Dichos óxidos, por su carácter ácido contribuyen, junto con el SO₂ a la lluvia ácida y a la formación del "smog" (término anglosajón que se refiere a la mezcla de humedad y humo que se produce en invierno sobre las grandes ciudades).

La naturaleza del gas (su combustión tiene lugar en fase gaseosa) permite alcanzar una mezcla más perfecta con el aire de combustión lo que conduce a combustiones completas y más eficientes, con un menor exceso de aire.

La propia composición del gas natural genera dos veces menos emisiones de NO_x que el carbón y 2,5 veces menos que el Diesel. Las modernas instalaciones tienen a reducir las emisiones actuando sobre la temperatura, concentración de nitrógeno y tiempos de residencia o eliminándolo una vez formado mediante dispositivos de reducción catalítica.

Emisiones de SO₂

Se trata del principal causante de la lluvia ácida, que a su vez es el responsable de la destrucción de los bosques y la acidificación de los lagos. El gas natural tiene un contenido en azufre inferior a las 10ppm (partes por millón) en forma de odorizante, por lo que la emisión de SO₂ en su combustión es 150 veces menor a la del combustible diesel, entre 70 y 1.500 veces menor que la del carbón y 2.500 veces menor que la que emite el Combustible Diesel.

Emisiones de CH₄

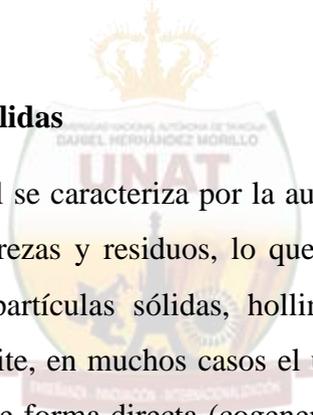
El metano, que constituye el principal componente del gas natural es un causante del efecto invernadero más potente que el CO₂, aunque las moléculas de metano tienen un tiempo de vida en la atmósfera más corto que el del CO₂.

De acuerdo con estudios independientes, las pérdidas directas de gas natural durante la extracción, transporte y distribución a nivel mundial, se han estimado en 1% del total del gas transportado.

La mayor parte de las emisiones de metano a la atmósfera son causadas por la actividad ganadera y los arrozales, que suponen alrededor del 50% de las emisiones causadas por el hombre.

Partículas sólidas

El gas natural se caracteriza por la ausencia de cualquier tipo de impurezas y residuos, lo que descarta cualquier emisión de partículas sólidas, hollines, humos, etc. y además permite, en muchos casos el uso de los gases de combustión de forma directa (cogeneración) o el empleo en motores de combustión interna.



La investigación, su esencia y arte.

Composición del Gas Natural.

En la Tabla 1.3 se indica la composición del gas natural utilizado para la simulación del proceso de combustión.

Tabla 1.3

Composición del Gas Natural

Composición	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	N ₂
% Volumen	90,87	6,19	0,27	1,88	0,79

Reacciones de Combustión del gas natural

Se propone el sistema de reacciones linealmente independientes siguiente, que se llevan a cabo en la cámara de combustión:



El nitrógeno contenido en el gas natural se comporta como inerte en el proceso de combustión, ya que la formación de óxidos de nitrógeno no afecta la cantidad de aire necesario para la combustión ni la cantidad de gases de combustión producidos. Sin embargo, desde el punto de vista ambiental es importante considerar la formación de dichos óxidos por la contaminación que producen los mismos. Dado que para las reacciones de combustión la constante

de equilibrio es sumamente grande, pueden considerarse a las reacciones (1) a (4) como irreversibles y de primer orden; considerando que los modelos cinéticos encontrados en la bibliografía para reacciones de combustión, corresponden en su mayoría a cinéticas de primer orden (Szekely et al., 1976; Levenspiel, 1987).

1.2.2. Propiedades del gas natural como combustible.

Las propiedades del gas natural se podrán calcular a partir de la proporción metano – etano y las del GLP tomando en cuenta su contenido de propano, isobutano y butano normal, utilizando para todos los casos la siguiente fórmula:

$$P_m = \sum_{j=1}^{i=j} P_j \cdot X_j$$

Siendo:

x_j la fracción molar (volumétrica) del componente

j y P_j alguna propiedad como el poder calorífico, la densidad, etc..

Aplicando esta fórmula, podemos conocer las características de cualquier gas natural. Utilizando como ejemplo un gas natural con 95% de metano ($x_1 = 0.95$) y 5% de etano ($x_2=0.05$) tendremos los siguientes resultados para las propiedades que definen su comportamiento a nivel industrial:

Poder Calorífico Superior (Hs)

$$H_s = 9530 (0.95) + 16860 (0.05) = 9897 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Poder Calorífico Inferior (Hi)

$$H_i = 8570 (0.95) + 15390 (0.05) = 8911 \text{ kcal/m}^3\text{N}$$

Densidad relativa (respecto al aire)

$$d_s = 0.5537 (0.95) + 1.0378 (0.05) = 0.578$$

Caracterización de gases combustibles y arte.

Los criterios de clasificación de gases en “familias”, en función de las características de los gases o mezclas gaseosas y las condiciones de combustión, sirven para expresar índices que resultan indicadores de las posibilidades de utilización de gases y su intercambiabilidad. Los más empleados son el “Índice de

Wobbe”, la “Fórmula de Knoy” y el “criterio de Delbourg”.

A) Índice de Wobbe

Se basa en el Poder Calorífico Superior (H) y la densidad relativa al aire del gas, o mezcla gaseosa (d). Su expresión es la siguiente:

$$IW = \frac{H}{\sqrt{d}}$$

Se adapta bien para caracterizar gases naturales secos. Cuando en la mezcla gaseosa existe productos oxidados (CO₂, CO) y por otra parte los hidrocarburos superiores influyen, por su viscosidad, en la exactitud del Poder Calorífico Superior, se utiliza en “Índice de Wobbe Corregido”, que corrige tales deficiencias con dos coeficientes: K₁ y K₂, con lo que el I.W corregido es:

$$IW^1 = K_1 K_2 (IW).$$

El valor de K₁ es el siguiente:

$$K_1 = 1000 \frac{(CO) + 4(O_2) - 0.5(CO_2)}{H}$$

En donde (CO), (O₂) y (CO₂) representa las concentraciones de dichos gases. En cuanto a K₂, su valor

se ha determinado estadísticamente y varía según el poder calorífico aportado por hidrocarburos superiores al metano.

B) Fórmula de Knoy

Se usa frecuentemente en la literatura técnica de EE. UU y pretende corregir las anomalías mencionadas mediante la siguiente fórmula:

$$C = \frac{H - 175}{\sqrt{d}}$$

Donde:

H se expresa en BTU/ft

C) Criterio de Delbourg

Para la división de gases en “familias”, el criterio más utilizado, sobre todo en Europa, es el de DELBOURG.

Utiliza este investigador el Índice de Wobbe (corregido si es necesario) y otro índice que denomina “Potencial de Combustión” y que correlaciona con el caudal térmico aportado por cada mezcla gaseosa. El “Potencial de Combustión” alcanza a mezclas en las que incluso existe pentano en forma de vapor y su expresión es la siguiente:

$$C = \frac{(H_2) + 0.7(CO) + 0.3(CH_4) + 0.75(C_2) + 0.95(C_3) + (C_4) + 1.1(C_5)}{\sqrt{d}}$$

Como regla práctica, la densidad de un gas con relación al aire se puede hallar dividiendo su peso molecular por el peso molecular “medio” del aire, es decir:

$$[(0_2+3,76N_2)/4,76] [(32+105,2\%)/4,76] [137,28/4,76] = 28,84$$

Así la **d** del CH₄ = 16/28,84 = 0,554785

Del C₂H₆ = 30/28,84 = 1,04

Del C₄H₁₀ = 58/28,84 = 2,011

Tabla 1.4

Identificación de “familias de gases” - Criterio de Delbourg
La investigación, su esencia y arte.

Familias	Ambito	Gas de referencia
Primera	Gases de P.C.S. comprendido entre 4.2 y 4.7 (gases manufacturados) te/m ³ N	Gas de P.C.S. de 4.5 te/m ³ N
Segunda	Gases ricos: gas natural y aire propanado	Metano puro
Tercera	Gases muy ricos: propano, butano	Butano puro

La representación gráfica del criterio de DELBOURG es la mostrada abajo.

En ella se distinguen tres familias entre sí intercambiables (aunque con rigor no lo sean al 100%)

1ª Familia: Gas ciudad

I.W: 3.400 - 3.800 C: 65 - 185

2ª Familia: Gas natural

I.W: 10.000 - 13.000 C: 40 - 75

3ª Familia: Gases licuados del petróleo

W: 17.800 - 23.000 C: 60 - 85

Características de combustión y llamas de gas natural

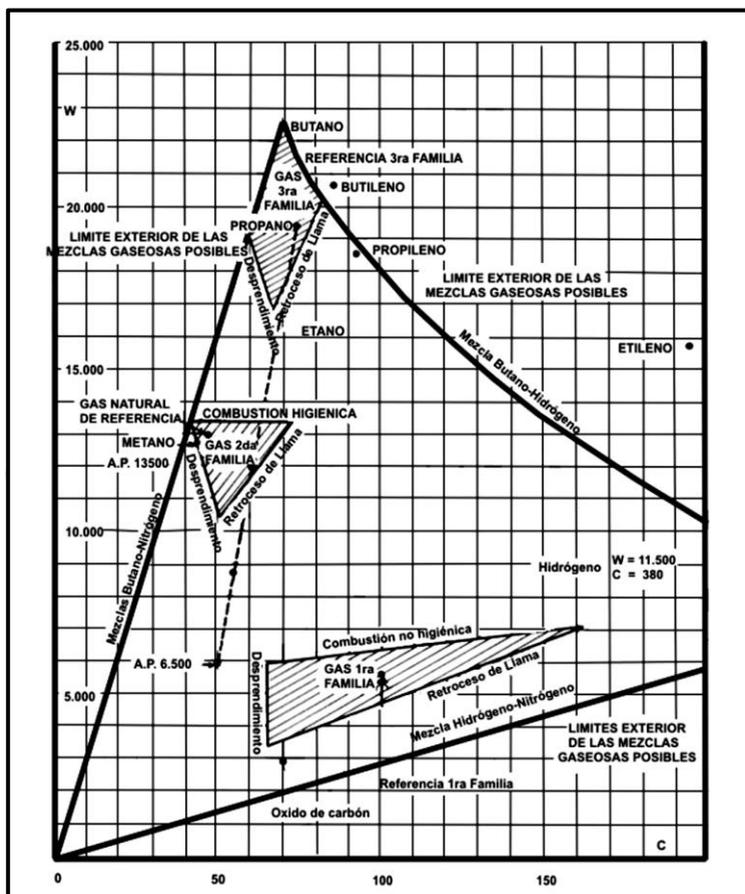
Las características de formación de llama permiten explicar el comportamiento de la combustión de mezclas de gases combustibles aire en cuanto al encendido, el desarrollo y la estabilidad de la combustión, lo cual resulta de particular importancia en las aplicaciones industriales de gas natural.

Límites de inflamabilidad

En la Tabla 1.4 se muestran los límites de inflamabilidad de mezclas gas – aire a 20° C y presión atmosférica.

Figura. 1.2.

Representación gráfica de Delbourg



En una atmósfera homogénea de gas metano en aire, solo se dan condiciones de inflamabilidad si la proporción de metano se encuentra entre 5 y 15%. El rango inflamable del gas natural (metano) resulta relativamente estrecho en comparación con el de otros gases, por lo cual deberá controlarse el nivel de exceso de aire para evitar problemas en el encendido. La presencia de nitrógeno y vapor de agua en la zona de inflamación puede restringir estos valores.

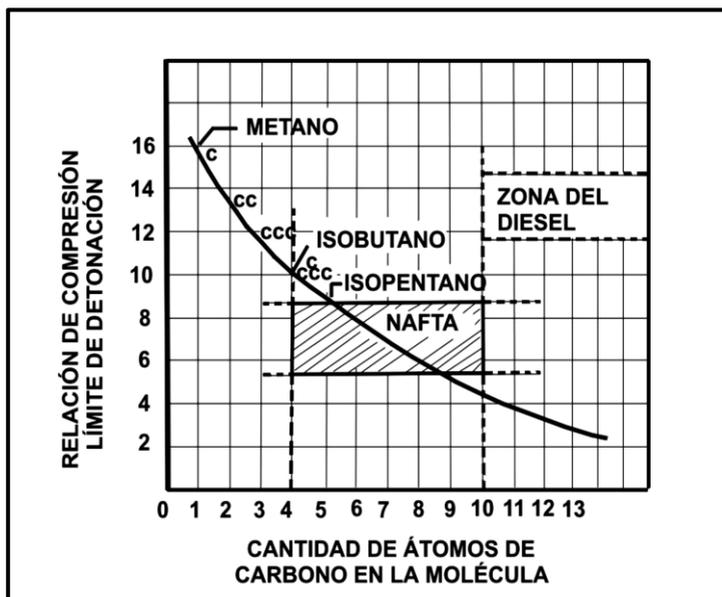
Tabla 1.4

Límites de Inflamabilidad

COMPONENTE	% VOLUMEN EN AIRE	
	Límite Inferior	Límite Superior
Monóxido de carbono (CO)	12.5	74
Hidrógeno (H ₂)	4.1	74
Metano (CH ₄)	5.3	14
Etileno (C ₂ H ₄)	3	29
Etano (C ₂ H ₆)	3.2	12.5
Propano (C ₃ H ₈)	2.4	9.5
Butano (C ₄ H ₁₀)	1.9	8.4
Pentano (C ₅ H ₁₂)	1.4	7.8
Benceno (C ₆ H ₆)	1.4	6.7
Gas Natural	4.8	13.5

Figura 1.3.

Relación de compresión límite de algunos hidrocarburos



La Figura 1.3 permite apreciar la relación de compresión límite de algunos hidrocarburos y demuestra que la influencia de la cantidad de átomos de C en el combustible sobre su capacidad autodetonante y ambos ser mayores a los de las gasolinas comerciales.

Velocidad de propagación de llama

Una llama estable de una mezcla aire – gas comprendido entre los límites de inflamabilidad se propaga a una cierta

velocidad, depende de variables físicas y químicas composición de su mezcla con el aire de combustión, temperatura, presión, forma y dimensiones del quemador.

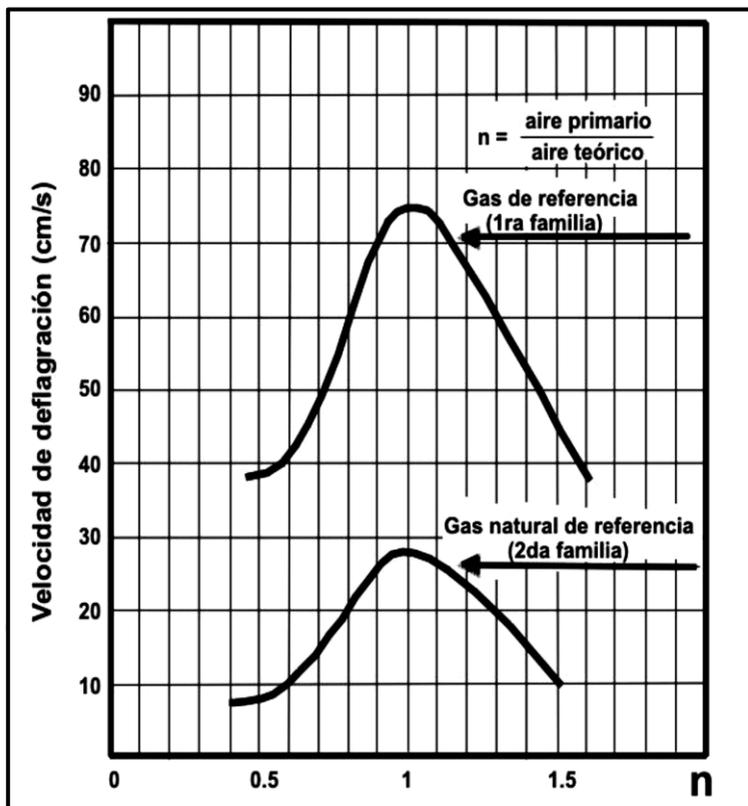
Para el gas natural, la velocidad de propagación o deflagración es del orden de 0.3 m/s (Figura 1.4).

En forma similar, se designa como la velocidad crítica de retorno de llama el límite inferior de velocidad de salida en la cabeza de un quemador con mezcla previa aire – gas, compatible con una llama estable; si la velocidad de salida es inferior a la velocidad crítica, la llama se propaga al interior del quemador en la mezcla gas – aire (retrollama).

La velocidad de desprendimiento de **llama** es el límite superior de velocidad de salida a la cabeza del quemador compatible con una llama estable; si la velocidad de salida es superior a la velocidad de propagación de la llama, ésta se desprende del quemador y se apaga.

Figura 1.4.

Variación de la velocidad de deflagración en función del factor de aire



Requerimiento de aire y volumen de gases de combustión Siendo la relación Carbono/Hidrógeno la mínima posible para el metano, componente principal del gas natural, el volumen requerido de aire (oxígeno) para

completar su combustión será siempre mayor que el de cualquier otro combustible. Podemos comparar los volúmenes de gases de combustión requeridos para generar 1.000 Kcal, utilizando gas natural, petróleo residual y carbón mineral con un 10% de exceso de aire de combustión: 1.000 Kcal obtenidas con carbón mineral producen 1.24 m³N de gases de combustión. 1.000 Kcal obtenidas con petróleo residual producen 1.31 m³N de gases de combustión. 1.000 Kcal obtenidas con gas natural producen 1.46 m³N de gases de combustión.

De esos valores se deduce que el petróleo residual produce aproximadamente un 6 % más de gases de combustión que el carbón mineral , y el gas natural, un 18 % más que el carbón; asimismo, el gas natural producirá un 11 % más de gases de combustión que el petróleo residual; sin embargo, si tomamos en cuenta que en la práctica industrial resulta normal utilizar un 10 % de exceso de aire para gas natural, 20 % para el petróleo residual y 30 % para el carbón mineral, utilizando eficientemente estos combustibles, los gases de combustión generados resultarán bastante similares.

Termofluidodinámica de la combustión del gas natural

Aunque la Teoría Inorgánica de la Combustión establece que todos los combustibles se queman en la misma forma heterogénea, la manera en que se llega a este punto define un comportamiento diferente en el desarrollo de la combustión. Los sólidos y líquidos requieren ser molidos y atomizados para ponerse a disposición del flujo dominante, el aire primario, en partículas de coque de tamaño adecuado para completar su combustión en el entorno del reactor, hogar o zona conveniente del horno.

Siendo el gas natural un fluido capaz de aportar energía cinética para la mezcla con el aire de combustión y siendo el tamaño de las partículas de coque resultado de su disociación microscópica, la cinética de su reacción será mucho más rápida y el requerimiento de turbulencia menor para completar su combustión. Esta facilidad de combustión podría resultar conveniente desde muchos aspectos, pero si se quema demasiado rápido convirtiéndose en gases de combustión con una llama muy corta, resultará muy pobre la cantidad de calor que pueda ser transferida por radiación. En este caso, el

diseño del quemador debería orientarse a demorar la combustión, controlando la disponibilidad del contacto de aire y comburente.

1.3. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR COMBUSTIÓN DE MCL.

1.3.1. Contaminación atmosférica

La evolución de la composición normal del aire es un hecho que se viene produciendo incluso desde antes de aparecer el hombre sobre la tierra. Las erupciones volcánicas, terremotos, incendios forestales, emanaciones de pantanos, etc., eran y son fuentes naturales de emisión que inyectan al aire grandes cantidades de sustancias que modifican su composición.

A partir de mediados del siglo XVIII, con la revolución industrial, junto con el gran desarrollo de grandes concentraciones industriales y urbanas, reaparece la contaminación como uno de los problemas más importantes de la sociedad.

Desde el punto de vista científico, se entiende por contaminación atmosférica, la presencia en la atmósfera de sustancias con una concentración superior a sus niveles normales actuales que produce efectos negativos en las

personas, animales, vegetación u objetos (Seinfeld and Pandis, 1998).

1.3.2. Contaminantes y efectos.

La contaminación atmosférica es debida a la emisión de contaminantes derivados de la actividad humana (emisiones antropogénicas) como, por ejemplo: la producción y consumo de combustibles fósiles, la producción industrial, los medios de transporte, etc. Desde su emisión, los contaminantes (contaminantes primarios) están sujetos a diferentes procesos, que incluyen transporte, difusión y reacción, para dar lugar a otros contaminantes (contaminantes secundarios). Dependiendo de sus características físicas y químicas, así como de las condiciones atmosféricas y de las características físicas del entorno, los contaminantes pueden efectuar un breve (contaminación local y regional) o largo transporte (contaminación transfronteriza) (Monks et al, 2009).

Los principales contaminantes atmosféricos y sus efectos en la salud humana y el medio ambiente son:

- Óxidos de nitrógeno (NO_x): proceden principalmente de procesos de combustión en procesos industriales y transporte, etc. El dióxido de nitrógeno (NO_2), en

concentraciones elevadas, puede dar lugar a inflamación de las vías respiratorias y dificultar la respiración. También contribuyen a la eutrofización y acidificación y dan lugar a la formación de material particulado secundario y ozono troposférico (O_3).

- Compuestos orgánicos volátiles no metánicos (NMVOCs): procedentes de un gran número de fuentes, tanto antropogénicas (por ejemplo la aplicación de pinturas y la combustión), como naturales (como son las emisiones biogénicas). Son juntamente con el NO_x precursores de O_3 . Determinadas especies de NMVOCs también tienen efectos para la salud humana (benceno, benzo alfa pirenos, etc.).
- Ozono troposférico (O_3): contaminante secundario formado en la troposfera debido a reacciones fotoquímicas entre NO_x y NMVOC. Las reacciones de formación y destrucción de O_3 dependen de la concentración de sus reactivos dando lugar a la paradoja de que en zonas urbanas, con elevadas emisiones de NO_x , las concentraciones de O_3 son generalmente inferiores a las de zonas rurales. Esto es debido a la destrucción de O_3 mediante reacción con NO , contaminante procedente de procesos de

combustión, esencialmente tráfico. Esto explica que, en zonas rurales y de fondo, en las que los niveles de tráfico son bajos, y por lo tanto también las emisiones de NO, los niveles de O₃ son generalmente altos. En cuanto a sus efectos sobre la salud, cabe destacar que el O₃, a elevadas concentraciones, puede ocasionar problemas cardio-respiratorios a elevadas y dar lugar a muertes prematuras (WHO, 2008).

- Dióxido de azufre (SO₂): procedente de la quema de combustibles que contienen azufre. Contribuye a la deposición ácida y tiene efectos sobre la salud humana y la vegetación.
- Material particulado (PM). El PM puede ser tanto un contaminante primario como secundario. El PM primario es emitido directamente en la atmósfera. Y el secundario se forma en la atmósfera mediante oxidación de gases precursores como son: SO₂, NOX, NH₃, y algunos NMVOCs. Las fracciones pequeñas de material particulado; PM10 (material particulado con un diámetro igual o inferior a las 10 µm) y más especialmente PM2.5 (igual o inferior a 2.5 µm) son particularmente dañinas, ya que pueden penetrar en el sistema respiratorio (WHO, 2004, 2006, 2007).

- Metales pesados (As, Cd, Pb, Hg y Ni): proceden básicamente de emisiones en procesos industriales. Son persistentes en el medio ambiente y se acumulan en la cadena trófica.

1.4. MARCO CONCEPTUAL.

Ambiente.

Conjunto de elementos físicos, químicos y biológicos (naturales o antropogénicos), que propician la existencia, transformación y desarrollo de los organismos.

Antropogénico.

Que se origina a causa de las actividades desarrolladas por el hombre.

Atmósfera.

Capa de aire que circunda la tierra y que se extiende alrededor de 100 kilómetros por encima de la superficie terrestre.

Esta estructura física está formada por una mezcla de 78% de nitrógeno, 21% de oxígeno y 1% de varios gases; como el argón, el neón, el bióxido de carbono y vapor de agua entre otros compuestos inorgánicos.

Azufre.

Metaloides de color amarillo, quebradizo, insípido, craso al tacto, que por frotación se electriza fácilmente y da olor

característico; se funde a temperatura poco elevada, y arde con llama azul, desprendiendo anhídrido sulfuroso.

Benceno.

Hidrocarburo cíclico, aromático, de seis átomos de carbono.

Es un líquido incoloro e inflamable, de amplia utilización como disolvente y como reactivo en operaciones de laboratorio y usos industriales.

Bióxido de azufre (SO₂).

Contaminante producido durante el proceso de combustión de los combustibles con contenido de azufre. Las emisiones de este contaminante provienen principalmente de la industria.

Bióxido de carbono (CO₂).

Gas inorgánico compuesto por dos moléculas de oxígeno y una de carbono.

Este gas no tiene color, olor ni sabor; y se produce por la respiración de los seres vivos, y cuando se queman combustibles fósiles.

Bióxido de nitrógeno (NO₂).

Contaminante generado cuando el nitrógeno contenido en los combustibles y en el aire es oxidado en un proceso de combustión.

Combustibles fósiles.

Compuestos inorgánicos como el carbón mineral, el petróleo y el gas, así llamados por ser productos derivados de los restos de plantas y animales que vivieron en la tierra en épocas anteriores a la aparición del hombre sobre nuestro planeta.

Combustibles limpios.

Compuestos inorgánicos utilizados como combustibles y que contienen un porcentaje de azufre menor al 2% en peso o que originan emisiones despreciables de contaminantes al ambiente.

(Por ejemplo: gas natural comprimido, metanol, etanol, gas licuado de petróleo, etc.).

Combustión.

Proceso de oxidación rápida de materiales inorgánicos acompañados de liberación de energía en forma de calor y luz.

Combustión incompleta.

Oxidación insuficiente que ocurre cuando el oxígeno o el tiempo disponible en el proceso resultan inferiores a lo necesario, produciendo monóxido de carbono (CO), gas conocido por su toxicidad para los seres vivos.

Compuestos aromáticos.

Familia de hidrocarburos de tipo cíclico, de fórmula general $C_6H_6-nX_n$. Se caracterizan por formar una cadena cíclica cerrada en forma hexagonal denominada anillo bencénico y poseer en su estructura tres dobles ligaduras. Estos compuestos, al igual que algunos hidrocarburos parafínicos, se consideran compuestos tóxicos principalmente por su nula solubilidad en el agua, por su larga permanencia en el ambiente y su difícil biodegradación.

Compuestos orgánicos volátiles (COV).

Grupo de compuestos químicos orgánicos con alta presión de vapor para existir en forma vapor en el aire y que reacciona en la atmósfera con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y la luz solar para formar ozono, el término no incluye metano y otros compuestos considerados como fotoquímicamente poco reactivos.

Concentración.

Cantidad relativa de una sustancia específica mezclada con otra sustancia generalmente más grande.

Por ejemplo: 5 partes por millón de monóxido de carbono en el aire. También se puede expresar como el peso del material en proporción menor que se encuentra dentro de

un volumen de aire o gas; esto es, en miligramos del contaminante por cada metro cúbico de aire.

Contaminación.

Presencia de materia o energía cuya naturaleza, ubicación o cantidad produce efectos ambientales indeseables. En otros términos, es la alteración hecha o inducida por el hombre a la integridad física, biológica, química y radiológica del medio ambiente.

Contaminante.

Sustancia o elemento que, al incorporarse y actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna o cualquier elemento del ambiente altera o modifica su composición, afecta la salud o impide su utilización como recurso.

Contaminante del aire.

Sustancia en el aire que, en alta concentración, puede dañar al hombre, animales, vegetales o materiales. Puede incluir casi cualquier compuesto natural o artificial susceptible de ser transportado por el aire. Estos contaminantes se encuentran en forma de partículas sólidas, y líquidas, gases o combinados. Generalmente se clasifican en los compuestos emitidos directamente por la fuente contaminante o contaminantes primarios y los compuestos producidos en el aire por la interacción de dos

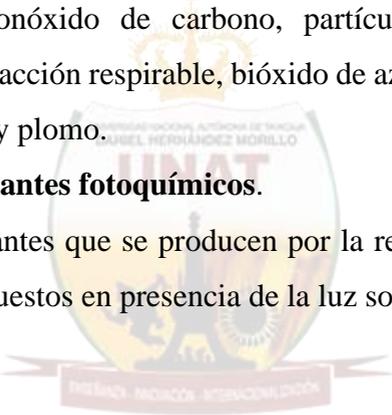
o más contaminantes primarios o por la reacción con los compuestos naturales encontrados en la atmósfera.

Contaminantes criterio.

Contaminantes conocidos como peligrosos para la salud humana presentes en el aire y que constituyen los principales parámetros de la calidad del aire. En el ámbito internacional se reconocen siete contaminantes criterio: ozono, monóxido de carbono, partículas suspendidas totales y fracción respirable, bióxido de azufre, bióxido de nitrógeno y plomo.

Contaminantes fotoquímicos.

Contaminantes que se producen por la reacción de dos o más compuestos en presencia de la luz solar.



La investigación, su esencia y arte.



Capítulo II

Planteamiento del Problema

La investigación, su esencia y arte.

2.1. DELIMITACIÓN DEL PROBLEMA A ESTUDIAR.

De manera genérica en la literatura clasificada que se publica en todos los países del mundo, se asevera que la combustión del gas natural en los motores de combustión interna que usan los vehículos, es mucho más ventajosa desde el punto de vista ecológico, puesto que dicha combustión es limpia, es decir, sus emisiones contienen menos contaminantes y en menor porcentaje. Sin embargo, técnicamente, estos criterios son válidos solo para casos especiales, cuando el motor que se usa es un motor “dedicado”, es decir, un motor exclusivamente diseñado para el uso de gas natural.

La realidad es otra, cuando el gas natural se “Quema” en motores que, mediante el empleo de un kit, se han convertido de gasolineros a gas natural; aquí el nivel de las emisiones es mayor por varias razones entre las que figura incluso el tiempo de uso del vehículo.

En la presente investigación se evaluarán las emisiones de los vehículos convertidos a gas natural, teniendo en consideración varios factores, como el tipo de motor, el tiempo de uso de dicho motor, la cantidad de reparaciones

que haya tenido y las condiciones en las que trabaja, comparando luego los resultados obtenidos.

El desarrollo del presente proyecto, se basa en estudios ya realizados, sobre la combustión del gas natural en los motores de vehículos, en los que se trata de demostrar en la práctica, si es cierto toda la teoría hasta ahora vertidas en diferentes fuentes de información, basadas exclusivamente en datos teóricos, pero que sabemos no son tan reales durante el proceso de combustión de los vehículos, ya que las reacciones químicas directas y secundarias, forman diversos gases, algunos de los cuales son extremadamente peligrosos como el acetaldehído y el formaldehído, que producen ciertas enfermedades crónicas que desencadenan en cáncer a los pulmones y las vías respiratorias.

La investigación, su esencia y arte.

La combustión del gas natural en las condiciones del motor de los vehículos, es decir a altas temperaturas y presiones, genera contaminantes orgánicos volátiles tales como el formaldehído y el acetaldehído, dos compuestos altamente tóxicos, considerados posibles cancerígenos, que hasta la fecha no se le ha dado la importancia que requieren, debido a intereses comerciales del gas natural,

y porque la gran mayoría de los estudios realizados son hechas por los laboratorios de las empresas comercializadoras, las mismas que buscan que minimizar este problema.

Teniendo en cuenta lo arriba mencionado, el presente trabajo trata de investigar en torno a dichas sustancias, las condiciones en las que se genera y cómo influye en su generación, las condiciones de vida del vehículo (nuevo o viejo), el tipo de motor (convertido o dedicado), las condiciones mecánicas de este (reparado, cantidad de reparaciones) y la composición química del gas natural que se quema en ellos.

2.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.

2.2.1. Problema general.

¿Influyen los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica?

2.2.2. Problemas específicos.

P.E.1. ¿Tienen efecto contaminante los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural?

P.E.2: ¿Cuál es el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica?

2.3. OBJETIVOS.

2.3.1. Objetivo general.

Determinar la influencia de los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica.

2.3.2. Objetivos específicos.

O.E.1. Establecer si tienen efecto contaminante los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural.

O.E.2: Establecer el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica.

2.4. IMPORTANCIA.

La importancia de la presente investigación radica en que con criterios técnicos se establecerá las cantidades de emisiones que se producen en motores convertidos, que mayoritariamente se usan en todas las ciudades importantes del país, y que a largo plazo puede convertirse en una amenaza ecológica, que afecte el medio ambiente.

La investigación pretende demostrar que existe diferencia en las cantidades de emisiones que descargan los vehículos convertidos, los mismos que por sus características funcionales (años de uso, conservación funcional del motor, características del vehículo), generan una mayor cantidad de emisiones, las que tienen un efecto negativo sobre el medio ambiente.

La literatura actual, desde el punto de vista teórico aborda las cuestiones ambientales respecto al gas natural vehicular, considerándolo como uno de los combustibles más beneficiosos para el planeta, ya que no contamina el medio ambiente, sin embargo desde el punto de vista técnico, es necesario precisar hasta qué punto la teoría, se ajusta a la realidad del uso del gas natural en vehículos con motores gasolineros convertidos a gas natural, cuyos parámetros de uso del combustible líquido tiene una cierta diferencia con los del gas y además el funcionamiento depende también del tiempo de uso del motor y de la cantidad de veces que ha sido reparado. Cuando la frecuencia de estos es mayor, las emisiones que se descargan a la atmósfera es mucho mayor.



Capítulo III

De la metodología

La investigación, su esencia y arte.

3.1. HIPÓTESIS.

3.1.1. Hipótesis general.

Los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural influyen en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica.

3.1.2. Hipótesis específicas.

H.E.1: Los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural, tienen efecto contaminante.

H.E.2: El nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica, es alto.

3.2. VARIABLES.

Variable independiente.

Hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural

Variable dependiente.

Nivel de contaminación ambiental.

3.3. OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES.

OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES

VARIABLES V. Independiente.	DEFINICIÓN OPERACIONAL	DIMENSIONES	INDICADORES
	Son compuestos químicos contaminantes que se forman durante la combustión del gas natural en los MCI.	1. Química	1.1. Composición de los hidrocarburos volátiles
Hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural			1.2. Tipo de sustancias.
			1.3. Efecto químico en la atmósfera
		2. Ecológica	2.1. Efecto sobre la atmósfera.
			2.2. Efecto sobre la salud.
			2.3. Impacto ambiental.
V. Dependiente:			
		1. Efecto	1.1. Toxicidad de los contaminantes.
Nivel de contaminación ambiental	Es el grado de contaminación que ha alcanzado la atmósfera de la ciudad de Ica.	Contaminante	1.2. Nivel de toxicidad.
			1.3. Deterioro de los organismos vivos.
			1.4. Concentración de los contaminantes en los gases de escape.
			1.5. Concentración de los contaminantes en el aire

3.4. TIPO, NIVEL Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.

Tipo de investigación: Aplicada

Nivel: Explicativa.

Diseño: Experimental.

3.5. POBLACIÓN Y MUESTRA.

3.5.1. Población.

La población de esta investigación estuvo representada por los vehículos tico convertidos a GNV en la ciudad de Ica.

3.5.2. Muestra:

La muestra estuvo conformada por 5 vehículos convertidos con recorrido de 1000, 10 000, 20 000, 30 000 y 50 000 Km.

3.6. TÉCNICAS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.

La técnica empleada fue: la marcha analítica.

3.7. INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE INFORMACIÓN.

Los instrumentos fueron, los análisis de laboratorio a las muestras de aire y gases de la combustión tomados.

3.8. TÉCNICAS DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE DATOS.

Se procesaron los datos de medidas de tendencia central: Media, Mediana Moda desviación estándar. Así mismo el estadístico usado para esta prueba está dado por: Chi cuadrado a través de su fórmula:

$$X^2 = \sum \frac{(OY - EY)^2}{EY}$$

Y la relación fue cuantificada mediante el coeficiente de Correlación de Pearson, el cual está dado por:

$$r = \frac{N \sum XY - \sum X \sum Y}{\sqrt{[n \sum X^2 - (\sum X)^2] [n \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

La investigación, su esencia y arte.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE TAYACAJA
DANIEL HERNÁNDEZ MORILLO

CAPÍTULO IV

De los instrumentos de investigación

La investigación, su esencia y arte.

4.1 GENERALIDADES.

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

Se han utilizado los captadores pasivos de HV en aire ambiente, emplean habitualmente sorbentes sólidos para retener y concentrar los compuestos de interés. Se trata de una técnica fácil de usar, ligera y barata que, mediante fenómenos de difusión y permeación, concentra los HV presentes en aire sobre el adsorbente sólido. El muestreo se realiza durante largos periodos en el emplazamiento de interés y posteriormente los HV se desorben en el laboratorio, con disolventes orgánicos o mezclas de ellos o por desorción térmica, para su análisis.

Sus principales aplicaciones, aparte de los tradicionales muestreadores personales en estudios de higiene industrial, se centran en muestreos preliminares de barrido con alta resolución espacial. Sin embargo, entre los inconvenientes más importantes destaca la incertidumbre del caudal equivalente del sistema de muestreo y su valor

relativamente bajo, lo que limita su utilización en zonas donde las concentraciones de HV sean bajas. Además, la resolución temporal es limitada días/semanas y la precisión global inferior a otras técnicas de muestreo activo, con volumen de muestra controlado.

La adsorción activa sobre sorbentes sólidos es una de las técnicas de muestreo integrado más utilizadas para la determinación de HV en aire ambiente, incluidos los hidrocarburos alifáticos, olefínicos, aromáticos y clorados. Consiste en bombear un volumen determinado de aire ambiente a través de un tubo relleno con un adsorbente sólido, de manera que se concentran selectivamente sobre el adsorbente los compuestos de interés presentes en el aire ambiente. Se obtienen así valores de concentración que son promedios temporales, durante todo el período muestreo.

Además, la adsorción activa sobre adsorbentes sólidos se emplea para preconcentrar la muestra, en la habitual etapa de enfoque a temperaturas subambiente previa al análisis de HV mediante CG. Dada la importancia de la técnica, a continuación, se presentan ampliamente los criterios de

selección de los adsorbentes disponibles comercialmente en base al objetivo de la aplicación.

La selección del adsorbente, es clave para captar el rango volatilidad adecuado de HV de interés, con un adsorbente estable, teniendo en cuenta las posibles interferencias procedentes del propio material adsorbente y de las condiciones de desorción de los analitos.

La desorción de los compuestos retenidos en el adsorbente se debe realizar de manera eficiente mediante:

- Extracción con disolventes. En este tipo de extracción es necesario desorber los HV del adsorbente sólido mediante un disolvente líquido, adecuado para inyectar la muestra en el cromatógrafo. Los adsorbentes más comunes en este tipo de extracción son silica gel, carbón activo, anasorb 747, carboxen 564, tamices de carbón molecular, y polímeros porosos como chromosorb 106, amberlita XAD-4, Porapack Q. Los adsorbentes que se suelen emplear en extracción con disolventes, es muy difícil que se empleen para muestreo con desorción térmica, ya que al ser adsorbentes de gran superficie activa, es más fácil la degradación de la muestra a altas temperaturas. El

disolvente más universal para compuestos no polares y análisis por CG, es el disulfuro de carbono. Este proceso presenta la limitación de pérdidas de muestra, además de la posterior concentración del disolvente con el fin de conseguir un límite de detección aceptable.

- Desorción térmica bajo flujo de gas inerte. En esta técnica, la recuperación de la muestra se realiza mediante la aplicación de calor al tubo relleno con el adsorbente. La principal ventaja es que se recupera toda la muestra preconcentrada en un solo análisis, lo que permite mejorar considerablemente la sensibilidad. La gran aceptación de esta técnica, para la transferencia de la muestra desde el tubo adsorbente hasta la columna del equipo de CG, se debe sobre todo a que permite automatizar el análisis. Los adsorbentes de uso más amplio en desorción térmica son tenax TA, tenax GR, chromosrob 106, carbotrap, carbosieve S-III, carboxen 1000, carboxen 1003, spherocarb.

4.2 MUESTREO REALIZADO

Se ha realizado una campaña de medidas de HV mediante el empleo de la técnica de muestreo de adsorción activa en tubos rellenos de carbón activado con análisis

cromatográfico en los laboratorios de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional “San Luís Gonzaga” de Ica, durante varios días, entre los meses de enero y Junio de 2015 en los diferentes vehículos considerados en la muestra.

La técnica de muestreo en tubos rellenos y análisis cromatográfico en el laboratorio, es el método más empleado para mediciones ambientales. El muestreo se efectuó con tubos metálicos de marca Perkin Elmer, rellenos con 250 mg de carbón activo. La captación se realizó mediante un muestreador secuencial, en el cual se colocan los tubos metálicos con el carbón y se acoplan a la salida del tubo de escape de los vehículos en estudio. El captador va unido a una bomba de vacío, que permite absorber los gases hacia el aparato.

La investigación, su esencia y arte.

Los tubos se acondicionaron haciendo circular por ellos durante cinco horas un flujo de aire y gases de 100 mL/min a 260 °C. En principio, esta técnica permite la captación de los HV aromáticos de interés para este estudio: benceno, tolueno, etilbenceno, m,p-xileno y o-xileno.

El análisis de HV se realizó mediante desorción térmica y el análisis de la muestra obtenida en cromatógrafo de gas.

A continuación, la trampa se calentó a 325°C durante 5 min. y los compuestos se enviaron a la columna analítica del cromatógrafo. Los valores de concentración fueron corregidos por los resultados obtenidos con blancos, tubos rellenos de carbón, que sufrieron las mismas manipulaciones que los tubos utilizados para efectuar los análisis, pero permanecieron cerrados durante el periodo de muestreo.

4.3 METODO DE ANÁLISIS PARA LOS GASES DE LA COMBUSTIÓN DEL GNV.

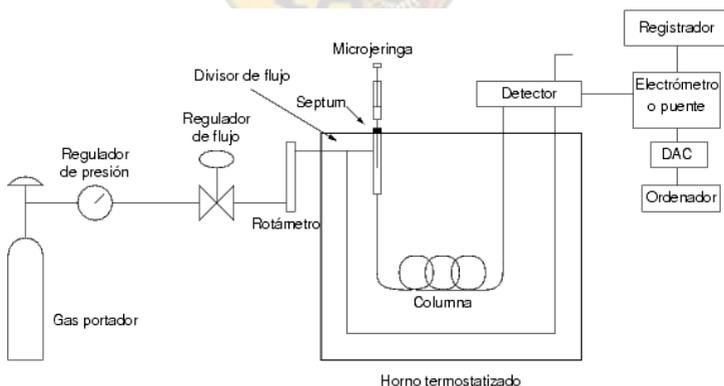
INSTRUMENTAL PARA CROMATOGRAFÍA DE GASES.

La figura 4.1 representa el esquema de un sistema para cromatografía de gases. El gas portador inerte (helio o nitrógeno) fluye continuamente desde un cilindro de gas a través de la cámara de inyección (inyector), de la columna y del detector. El caudal del gas portador se controla cuidadosamente para obtener tiempos de retención reproducibles y disminuir al mínimo la deriva y los ruidos del detector. La muestra se inyecta (con una jeringa graduada en microlitros) en la cámara de inyección calentada, donde se vaporiza y arrastra hacia la columna.

La columna es un tubo largo de metal o vidrio relleno muy apretadamente de partículas sólidas (el soporte sólido). Sobre el soporte sólido se ha distribuido de modo uniforme una película delgada de un líquido de alto punto de ebullición (la fase estacionaria). La muestra se reparte entre el gas portador y la fase estacionaria y se separa en cada uno de sus componentes. Los componentes de la muestra que tengan mayor solubilidad en la fase estacionaria se desplazan con más lentitud y se eluyen mucho después de la columna.

Fiura.4.1.

Esquema del cromatógrafo de gases.



Después de la columna, el gas portador y la muestra pasan a través de un detector. Este dispositivo mide la

concentración de la muestra y genera una señal eléctrica. Esta señal pasa a un registrador gráfico, el cual configura un cromatograma (registro escrito del análisis).

En muchos casos, un procesador de datos integra automáticamente el área del pico y en algunos casos efectúa cálculos e imprime resultados cuantitativos y tiempos de retención.

Método cromatográfico para el análisis del gas natural

1. DESIGNACIÓN DE LA NORMA.

Determinación de los componentes del gas natural por cromatografía de gas.

2. OBJETO Y CAMPO DE APLICACIÓN

La investigación, su esencia y arte.

2.1. Esta Norma establece el método para la determinación de la composición química de los gases naturales y de mezclas gaseosas similares dentro de los intervalos de composición establecidos.

Es posible emplearlo para analizar los gases naturales con trazas de hexanos y de hidrocarburos más pesados o

para determinar uno o más componentes según se requiera.

2.2. Este método suministra datos necesarios para calcular las propiedades físicas de la muestra, tales como su poder calorífico y su densidad relativa o para medir la concentración de uno o más componentes en una mezcla.

3. RESUMEN DEL METODO

Los componentes de una muestra representativa son separados físicamente por cromatografía de gases y comparados con los componentes correspondientes a una mezcla de referencia.

Separados en idénticas condiciones cromatográficas los componentes pesados de una muestra pueden agruparse en picos irregulares invirtiendo la dirección del gas portador a su paso por la columna en el momento apropiado, para lograr la agrupación de dichas fracciones, bien sea como C5, C6 y C7.

La composición de la muestra se calcula comparando las alturas, las áreas de los picos o ambos, con los valores correspondientes obtenidos con el patrón de referencia.

4. EQUIPOS

4.1. DETECTOR.

Un detector de conductividad térmica, capaz de producir una señal de por lo menos 0,5 mV para 1% mol de n-butano en una muestra de 0.25ml.

4.2. INSTRUMENTOS DE REGISTRO.

Se utilizan registradores de carta, integradores electrónicos, o ambos. Aunque cuando se aplica integración electrónica no hace falta un registrador de carta, este último sigue siendo de extrema utilidad para evaluar el rendimiento de los instrumentos. Se sugiere el uso de un registrador de carta con una escala total de 5 mV o menos (se prefiere 1 mV). El ancho de la carta no debe ser inferior a 150mm.

El tiempo máximo de respuesta de la plumilla debe ser de 2 s, (se prefiere 1 s), y la velocidad mínima del papel debe ser de 10 mm/min.

Si en la interpretación del cromatograma se usan métodos manuales para obtenerlas áreas, es deseable disponer de velocidades mayores, hasta 100 mm/min.

4.3. ATENUADOR.

Si la interpretación del cromatograma se hace con métodos manuales, se usa un atenuador junto con la señal de salida del detector, a fin de mantener los picos máximos dentro del intervalo del registrador. Su precisión debe ser de 0,5% entre los intervalos de escala.

4.4. SISTEMA DE INYECCION DE LA MUESTRA

4.4.1. El sistema de inyección de la muestra debe estar hecho con materiales inertes y no absorbentes con respecto a los componentes. El acero inoxidable es el material que se prefiere. El cobre y sus aleaciones son inaceptables.

4.4.2. Se recomienda el uso de un dispositivo adecuado para la inyección de la muestra tal como un circuito de volumen fijo o una sección tubular. Deben estar contruidos de manera que el volumen total, incluyendo el espacio muerto, no exceda 0,5 ml a la presión de 1 atmósfera. Si se requiere una mayor precisión en el análisis de los hexanos y de los componentes más pesados, se utiliza un volumen mayor de muestra. El volumen de la muestra debe ser reproducible con el fin

de que, en sucesivas corridas exista 1% de repetibilidad con respecto a cada componente.

NOTA 1: La limitación del volumen de muestra a 0,5 ml o menos, está relacionada con la linealidad de la respuesta del detector con la eficiencia de separación de la columna. A fin de aumentar la precisión de las mediciones, pueden emplearse muestras mayores cuando se desea determinar componentes presentes en bajas cantidades.

4.4.3. Se puede usar un múltiple para introducir las muestras a presión reducida

4.5. CONTROL DE LA TEMPERATURA DE LA COLUMNA

4.5.1. Isotérmico. Cuando la operación es isotérmica, la columna cromatográfica se mantiene a una temperatura constante con una precisión de $0,3^{\circ}\text{C}$, durante la corrida de la muestra y la correspondiente corrida de la mezcla de referencia.

4.5.2. Programación de la Temperatura. Se puede programar la temperatura. La temperatura del horno no

debe exceder el límite recomendado para los materiales de la columna.

4.6. CONTROL DE LA TEMPERATURA DEL DETECTOR.

La temperatura del detector se mantiene constante con una precisión de $0,3^{\circ}\text{C}$, durante la corrida de la muestra y la correspondiente corrida de la mezcla de referencia y debe ser igual o mayor que la temperatura máxima de la columna.

4.7. CONTROL DEL GAS PORTADOR.

El equipo debe contar con las instalaciones apropiadas para proporcionar un flujo de gas portador a una velocidad que no varíe en más de 1% durante el análisis de la muestra y de la mezcla de referencia. Es posible mejorar la pureza del gas portador haciéndolo fluir a través de filtros selectivos, antes de su entrada al cromatógrafo.

4.8. COLUMNAS

4.8.1. Las columnas deben estar hechas con materiales inertes y no adsorbentes con respecto a los componentes

de la nuestra. El acero inoxidable el material que se prefiere; el cobre y sus aleaciones son inaceptables.

4.8.2. El análisis se efectúa con una columna de adsorción y una de separación.

4.8.2.1. Columna de Adsorción. Esta columna debe separar completamente el oxígeno, el nitrógeno y el metano. Si se usa un registrador, su plumilla debe regresar a la línea base entre cada pico. Para otro dispositivo de registro se requieren pruebas de separación equivalentes.

4.8.2.2. Columna de Separación. Esta columna debe separar desde el etano hasta los pentanos y el dióxido de carbono. Si se emplea un registrador, su plumilla debe regresar a la línea base entre cada pico para propano y picos sucesivos. Para los componentes separados antes del propano, debe regresar a la línea base en 2% de la deflexión total. Las mediciones se dan en la atenuación del pico. Debe haber suficiente separación de dióxido de carbono como para que un volumen de muestra de 0,25 ml conteniendo 0,1% mol de dióxido de carbono, proporcione una respuesta claramente medible. La separación debe completarse en 40 minutos, incluyendo

la fase de inversión de flujo después de n-pentano, con el fin de obtener una respuesta agrupada para los hexanos y los componentes más pesados.

4.9. SECADOR.

A menos que se tenga conocimiento de que el agua no interfiere con el análisis, se debe instalar un secador antes del sistema de inyección de la muestra. Dicho secador debe eliminar la humedad, sin eliminar componentes que se van a determinar con el análisis.

4.10. VALVULAS.

Para permitir cambio de columna, inversión de flujo o para el análisis simultáneo, se requieren válvulas o fraccionadores de nuestra o ambos.

5. REACTIVOS Y MATERIALES *ciencia y arte.*

5.1. PATRONES DE REFERENCIA. Se debe disponer de mezclas de gases de composición conocida y libres de humedad a fin de compararlas con la nuestra. Todos los componentes del patrón deben ser homogéneos en el estado gaseoso. A EXCEPCION del metano, la concentración de un componente en la mezcla de referencia no debe ser menor de la mitad de la

concentración del componente correspondiente en la muestra desconocida, (tampoco debe haber una diferencia mayor de 1,0% mol). El metano puede diferir hasta en 20% mol cuando el volumen de muestra utilizado no es mayor de 0,3 ml.

Preparación.

El patrón se puede preparar mezclando componentes puros. El aire seco diluido constituye un patrón apropiado para el oxígeno y el nitrógeno.

NOTA 2: A menos que el patrón se guarde en un envase inerte al oxígeno, es preferible calibrar el oxígeno mediante otro método.

5.2. GASES PORTADORES.

Helio, hidrógeno, nitrógeno y argón, de alta pureza.

6. PRECAUCIONES

6.1. ALTERACIONES EN EL CONTENIDO DE HEXANOS Y DE COMPONENTES MÁS PESADOS.

El contenido de los compuestos pesados en el gas natural cambia fácilmente durante el manejo y la introducción de las muestras, originando valores altos o bajos. Se ha

observado que la concentración de estos componentes, en cierto número de casos se debe al agrupamiento de componentes más pesados en el circuito de la muestra durante la purga del Sistema. El efecto de superficie de una tubería angosta actúa como columna de separación y, por esto no se debe utilizar en el sistema de muestreo y de alimentación cuando se determinan componentes más pesados que los pentanos. La acumulación de una película aceitosa en el Sistema de muestreo agrava seriamente esta situación y, mientras más pesado sea el gas, peor será el problema. Hace falta controlar periódicamente la repetibilidad del C6 y de los componentes más pesados en el equipo, haciendo corridas de verificación con la misma muestra. Es útil mantener una muestra que contenga algunos hexanos y componentes más pesados para la verificación periódica. Cuando se notan aumentos en los picos de las fracciones pesadas, hace falta limpiar cuidadosamente con acetona la válvula de muestreo y el Circuito. Este problema ha surgido con ciertos sistemas de alimentación, aun cuando están limpios y equipados con un circuito del tamaño especificado. Esta contaminación puede minimizarse mediante purgas con gas inerte, calentando el circuito de

la muestra, utilizando un Sistema al vacío u otros medios efectivos.

6.2. ALTERACIONES EN EL CONTENIDO DE GAS ACIDO

El contenido de dióxido de carbono y de sulfuro de hidrógeno del gas se altera fácilmente durante el muestreo y el manejo general. Si se van a tomar muestras con dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno o ambos, hace falta utilizar cilindros de muestra, conexiones y líneas totalmente secas, ya que la humedad absorbe de manera selectiva cantidades apreciables de gases ácidos. En presencia de hidrógeno, se usa aluminio, acero inoxidable u otros materiales inertes al sulfuro de hidrógeno para los cilindros, las válvulas, las líneas y las conexiones.

Investigación, su esencia y arte.

6.3. PUNTO DE CONDENSACION DE LA MUESTRA

A menudo, por la condensación del líquido, se obtienen las muestras no representativas. Todas las muestras deben mantenerse a una temperatura superior al punto de condensación de los hidrocarburos. Si su temperatura está por debajo de dicho punto, antes de analizarla, se

debe calentar hasta 10°C o más por encima durante varias horas. Si se desconoce el punto de condensación, se calientan por encima de la temperatura de muestreo, antes de ser analizadas.

6.4. SISTEMA DE INYECCIÓN DE LA MUESTRA

No se debe utilizar materiales de caucho o plástico que podrían adsorber los componentes de la muestra. A fin de minimizar el período de purga necesario, el sistema debe ser corto y el secador pequeño.

6.5. REPETIBILIDAD DEL TAMAÑO DE LA MUESTRA

6.5.1. Las diferentes presiones en el circuito de la muestra pueden interferir con la repetibilidad del tamaño de la misma.

6.5.2. Las determinaciones de flujo invertido se deben hacer en la misma dirección de flujo del gas portador. Las determinaciones de un sólo pico y las correspondientes corridas de referencia se efectúan en la misma dirección de flujo del gas portador.

6.5.3. Se debe comprobar que el agente secador esté en buenas condiciones. La humedad en la columna aumenta el pico de flujo invertido.

6.5.4. Es necesario cerciorarse de que la columna esté libre de impurezas. Si la columna está limpia, se debe alcanzar rápidamente buena línea base. En caso contrario se deja pasar durante varias horas el gas portador en dirección del flujo invertido.

6.5.5. Cuando se hace girar la válvula de flujo invertido, se invierten las condiciones de presión en los extremos de la columna, lo que afecta el flujo de gas portador. Dicho flujo debe volver rápidamente a la misma velocidad y se debe nivelar la línea base. De no ser así, posiblemente exista un escape en el sistema de gas portador, un regulador de flujo defectuoso, o un desequilibrio en la columna o en la tubería.

6.6. PATRON

El patrón se mantiene a $+15^{\circ}\text{C}$ o a una temperatura superior al punto de condensación del hidrocarburo. Si el patrón llega a estar expuesto a temperaturas menores, se calienta durante varias horas antes de sacar la muestra. En caso de dudas sobre la composición, los valores para

el isopentano y el n-pentano se verifican con componentes puros, mediante el procedimiento descrito.

6.7. GENERALIDADES

6.7.1. La instalación de un cartucho de cedazo molecular antes del equipo permite evitar la humedad en el gas portador; ésta podría ocasionar problemas en el flujo invertido. Por lo general, se usa un metro de tubería de 6 mm, empacada con tamiz molecular de trama de malla 30-60, siempre que se cambie con cada cilindro de gas portador.

6.7.2. Hace falta controlar periódicamente el sistema de flujo del gas portador, para detectar escapes. Esta operación se lleva a cabo con jabón o con una solución detectora de escapes.

6.7.3. Si hay Señales de ruido, se usa un limpiador de contacto eléctrico en el atenuador.

6.7.4. Los picos con topes cuadrados, a excepción de los pequeños, pueden ser causados por un registrador lento. Si no se logra remediar esta situación regulando la amplificación, hay que controlar la parte electrónica del registrador.

7. PROCEDIMIENTO

7.1. PREPARACION DEL CROMATOGRAFO.

Se instala la columna apropiada de acuerdo a los componentes a ser determinados (ver puntos 6.4; 6.5 y 6.6) -Se ajustan las condiciones de operación y se permite la estabilización del cromatógrafo.

7.1.1. Para los hexanos o los componentes más pesados, el circuito de Volumen fijo debe poseer un Sistema de calentamiento o una capacidad de volumen de muestra mayor de 2 ml.

7.1.2. Después de la estabilización del cromatógrafo, se efectúan corridas de control con la mezcla de referencia, para establecer la repetibilidad del instrumento. Dos corridas consecutivas no deben diferir en 1% con respecto a la cantidad presente de cada componente. Se recomienda efectuar calibraciones diarias.

7.2. PREPARACION DE LA MUESTRA.

7.2.1. Si los datos de Campo indican que la fuente de muestreo está a una temperatura mayor que la del laboratorio, se recomienda calentar la muestra antes de introducirla en el cromatógrafo. Si el punto de

condensación de alguno de los componentes es menor que la temperatura más baja a la que fue expuesta dicha muestra, no hace falta calentarla.

7.2.2. Las conexiones del recipiente de la muestra con el sistema de inyección deben ser de acero inoxidable o estar hechas con trozos cortos de teflón. No se pueden usar conexiones de cobre, vinil o caucho.

7.3. INYECCION DE LA MUESTRA.

El volumen de muestra inyectada no debe ser mayor de 0,5 ml. Con dicho volumen se obtiene una precisión suficiente aún para la determinación de los componentes de bajas concentraciones. Para determinar componentes presentes en concentraciones menores de 5%, se pueden usar volúmenes de muestra y de mezcla de referencia de hasta 5 ml. Se debe evitar la introducción de líquidos en el sistema de la muestra.

7.3.1. Método de Purga. Se abre la válvula de salida del cilindro de la muestra y ésta se purga a través el sistema de inyección y el tubo o circuito de volumen fijo. Se debe determinar y verificar la purga necesaria para cada equipo. La presión del circuito de volumen fijo debe ser Similar a la atmosférica. La válvula del cilindro se cierra

y se deja estabilizar la presión de la muestra en el circuito o en el tubo. Luego, el contenido del circuito o del tubo se inyecta inmediatamente en la columna cromatográfica para evitar contaminación.

7.3.2. Desplazamiento de Agua. Si la muestra fue obtenida por desplazamiento de agua, se purga o llena el circuito o el tubo de la muestra siguiendo el mismo procedimiento.

PRECAUCION. Algunos componentes tales como el dióxido de carbono, el sulfuro de hidrógeno, los hexanos y los hidrocarburos más pesados pueden ser eliminados parcial o totalmente por el agua.

7.3.3. Método de Presión Regulada. Se aplica vacío al Sistema de inyección hasta la válvula ubicada sobre el cilindro de la muestra. Se cierra la válvula de la fuente de vacío y se llena el circuito de volumen fijo de la muestra a la presión deseada según lo indique el manómetro.

La muestra se inyecta luego en el cromatógrafo.

7.4. CORRIDA EN LA COLUMNA DE SEPARACION PARA ETANO, HIDROCARBUROS MAS PESADOS Y DIOXIDO DE CARBONO.

Esta corrida se efectúa utilizando helio o hidrógeno como gas portador. El volumen de la muestra se selecciona según lo especificado en el punto 6.1. La muestra se inyecta, y se efectúa en el momento apropiado la inversión de flujo para separar en forma agrupada los componentes más pesados. Se determina el factor de respuesta de cada componente en la mezcla de calibración. Esta columna también permite la determinación del metano, si éste se separa del nitrógeno y del oxígeno, (tal y como ocurre con la de silicona 200/500), y si el tamaño de la muestra no es mayor de 0,5 ml.

7.5. CORRIDA EN LA COLUMNA DE ADSORCION PARA OXIGENO, NITROGENO Y METANO.

Esta corrida se efectúa utilizando hidrógeno o helio como gas portador. Para determinar el metano, el volumen de la muestra no debe ser mayor de 0,5 ml. Se inyecta la mezcla de referencia y se calculan los factores de respuesta para los componentes de la misma y

posteriormente se inyecta la muestra (NOTA 4). Si se desea, se puede determinar un factor de respuesta para nitrógeno y oxígeno en aire. El aire se introduce a una presión reducida, medida con precisión o a partir de la mezcla diluida con helio.

NOTA 3: Se puede preparar Una mezcla con aproximadamente 1% de oxígeno, presurizado con helio puro en un recipiente conteniendo aire hasta alcanzar 20 atmósferas. No hace falta medir dicha presión con mucha exactitud, ya que la concentración de nitrógeno en la mezcla preparada de esta forma se debe determinar por comparación con el nitrógeno en el patrón. El porcentaje de nitrógeno se multiplica por 0,268 para obtener el porcentaje colar de oxígeno, o por 0,280 para obtener el porcentaje colar total de oxígeno y argón. No se deben utilizar patrones de oxígeno que tengan unos cuantos días de preparados. Se puede usar para el oxígeno un factor de respuesta relacionado con un constituyente estable.

7.6. CORRIDA EN LA COLUMNA DE ADSORCION PARA HELIO E HIDROGENO.

Esta corrida se debe efectuar utilizando nitrógeno o argón como gas portador. Se inyecta un 1 volumen de 1 a

5 ml de la mezcla de referencia para determinarles factores de respuesta de los componentes de la misma y posteriormente se inyecta la muestra.

8. EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

8.1. El número de cifras significativas que se mantienen para obtener el valor cuantitativo de cada componente no debe sacrificar o exagerar la precisión. No hay que suponer que el valor numérico expresado de cualquier componente de la muestra sea más preciso que el valor correspondiente y certificado de dicho componente en la mezcla de calibración.

8.2. PENTANO Y COMPONENTES MAS LIVIANOS.

Se mide la altura de pico de cada uno, y se sintoniza a la misma atenuación de los componentes correspondientes en la muestra y en la mezcla de referencia. La concentración de cada componente se calcula de la manera siguiente: $C_i = CR (AR/B)$ donde: C_i = concentración del componente en la muestra, en ml; A altura de pico del componente en la muestra, mm; B altura de pico del componente en el patrón, mm; CR = concentración del componente en el patrón de referencia, % mol.

8.2.1. Si se ha corrido aire a presión reducida para la calibración de oxígeno, nitrógeno o ambos. La presión en la ecuación se corrige de la manera siguiente: $C_i = CR \times (A/B) \times \{Pa/P1\}$ donde: Pa presión a la cual se corre el aire es la presión barométrica verdadera durante la corrida, (ambas presiones se expresan con las mismas unidades). P1:

NOTA 4: Para el aire seco se utilizan valores de composición iguales 0.78, 1% - de nitrógeno y 21,9% de oxígeno, ya que, bajo las condiciones normales de este método, el argón y el Oxígeno tienen el mismo tiempo de respuesta en una columna de tamices moleculares.

8.3. HEXANOS Y COMPONENTES MAS PESADOS.

Se miden las áreas' de la porción correspondiente a los hexanos, a los heptanos y a la porción más pesada obtenido por inversión de flujo. También se miden las áreas de ambos picos de pentano en el cromatograma de la nuestra y se ajustan todas las áreas medidas a la misma base de atenuación.

8.3.1. Las áreas corregidas de los picos obtenidos por inversión de flujo se calculan de la manera siguiente:

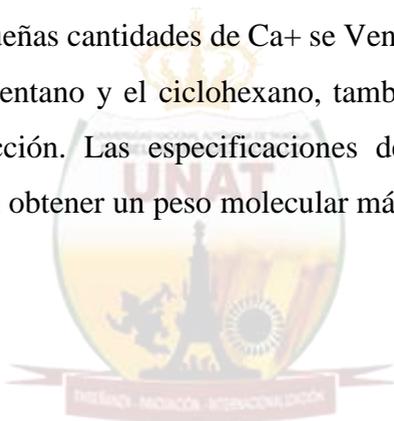
Área corregida C6 = $72/86 \times$ área medida C672/A área medida C7+TI área corregida C7

Donde:

A = peso molecular promedio de la fracción C7

NOTA 5: Por lo general, un peso molecular promedio de 98 para la fracción de C7 resulta suficientemente preciso.

Las pequeñas cantidades de Ca⁺ se ven balanceadas por el ciclopentano y el ciclohexano, también presentes en esta fracción. Las especificaciones del Anexo A1 .3 permiten obtener un peso molecular más exacto para C5 C7.



La investigación, su esencia y arte.



CAPÍTULO V

De la contrastación de la hipótesis

La investigación, su esencia y arte.

5.1. CONTRASTACIÓN DE LA HIPÓTESIS PRINCIPAL.

La hipótesis principal de la presente investigación fue: “Los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural influyen en el nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica”. Según el resultado de los ensayos, es válida, ya que se ha demostrado que los gases de escape de los vehículos alimentados con GNV, hay hidrocarburos volátiles considerados potencialmente peligrosos para la salud de la población. En la tabla 5.1 se observa una alta correlación de 0,861 al nivel de error de 0,01 entre los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural y la contaminación ambiental en la ciudad de Ica.

Tabla 5.1

La investigación, su esencia y arte.

Correlación entre hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural la contaminación ambiental en la ciudad de Ica.

		HV	CA
HV	Correlación de Pearson	1	0,861
	Sig. (Bilateral)		0,002
	N	5	5
CA	Correlación de Pearson	0,861	1
	Sig. (Bilateral)	0,002	
	N	5	5

P** es altamente Significativa al nivel 0,01

5.2. COMPROBACIÓN DE LAS HIPÓTESIS ESTADÍSTICAS.

Validación de las Hipótesis N° 1

Ho: $\mu_x = \mu_y$

Los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural, no tienen efecto contaminante.

H1: $\mu_x > \mu$

Los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural, tienen efecto contaminante.

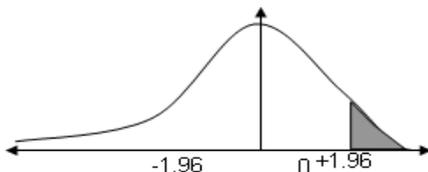
Estadísticos de los grupos

		Media	N	Desviación típ.	Error tip. De la media
Par 1	Alto efecto contaminante de HV	13.0234	5	4,12546	.70036
	Bajo efecto contaminante de HV	9,4126	5	3.43561	.43527

La investigación, su esencia y arte.

Alto y bajo efecto contaminante de HV	Diferencias pareadas					Z	Sig. (Bilateral)
	Media	Desviación tip.	Error tip. De la media	97,5% intervalo de confianza para la diferencia			
				Superior	Inferior		
	3.2319	1.45362	.29456	2.24545	4.12783	5.362	.000

Tenemos la Región Crítica (R.C.)



$$\pm R_c = Z = \pm 1.96 \text{ (Por tabla de Distribución Normal)}$$

Como el valor de Z está fuera de la región de aceptación, entonces se rechaza la hipótesis nula, lo que quiere decir que los hidrocarburos volátiles generados por combustión del gas natural, tienen efecto contaminante

Validación de las Hipótesis N° 2

$H_0: \mu_x = \mu_y$

El nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica, no es alto.

La investigación, su esencia y arte.

$H_1: \mu_x > \mu_y$

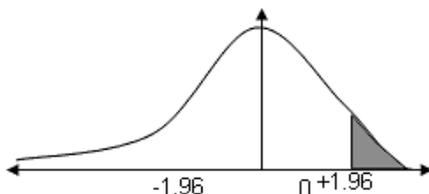
El nivel de contaminación ambiental en la ciudad de Ica, es alto.

Estadísticos de los grupos

		Media	N	Desviación típ.	Error típ. De la media
Par 1	Alto nivel de contaminación	4.25634	5	2.17895	.54397
	Bajo nivel de contaminación	2.45367	5	1.34562	.34278

Alto y bajo nivel d de contaminación de suelos	Diferencias pareadas				Z	Sig. (Bilateral)
	Media	Desviación tip.	Error tip. De la media	97,5% intervalo de confianza para la diferencia		
				Superior		
3.34261	2.18349	.38143	2.14682	2.15325	4.112	.000

Tenemos la Región Crítica (R.C.)



$\pm R_c = Z = \pm 1.96$ (Por tabla de Distribución Normal)

Las pruebas estadísticas demuestran que para este caso z es un valor superior a $+1,96$, por lo que se encuentra fuera de la región de aceptación, por lo que se rechaza la hipótesis negativa y se acepta que la contaminación ambiental en la ciudad de Ica es alta.

La investigación, su esencia y arte.



CAPÍTULO VI

Presentación, interpretación y discusión de resultados

La investigación, su esencia y arte.

6.1. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

Tabla 6.1

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GAS NATURAL

(Procedente del yacimiento Camisea)

COMPONENTE	FORMULA	% MOLAR
Metano	CH ₄	83,01
Etano	C ₂ H ₆	9,81
Propano	C ₃ H ₈	3,59
Butano	C ₄ H ₁₀	1,29
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,45
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,91
Dióxido de carbono	CO ₂	0,23
Nitrógeno	N ₂	0,71

Fuente: Datos proporcionados por CALIDDA

Tabla 6.2

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL GNV

COMPONENTE	FORMULA	% MOLAR
Metano	CH ₄	97,76
Etano	C ₂ H ₆	0,38
Propano	C ₃ H ₈	0,20
Dióxido de carbono	CO ₂	0,37
Nitrógeno	N ₂	1,29

Fuente: Datos experimentales.

Tabla 6.3

COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE LA COMBUSTIÓN DEL GAS NATURAL VEHICULAR

COMPONENTE	UNIDAD	CONCENTRACIÓN
CO ₂	g/km	139
CO	g/km	0,215
NO _x	g/km	0,022
HC	g/km	0,065
MP	g/km	0,024
HV	g/km	0,079

Fuente: Datos experimentales.

Tabla 6.5

COMPONENTES DE LOS HIDROCARBUROS VOLÁTILES

(Vehículo convertido con 1 000 Km de recorrido)

COMPONENTE	FÓRMULA	CONCENTRACIÓN, (g/km)
Benceno	C ₆ H ₆	0,013
Tolueno	C ₇ H ₈	0,027
1,2,3- Trimetilbenceno	C ₉ H ₁₂	0,024
Formaldehido	HCHO	0,015

FUENTE: Datos experimentales.

Tabla 6.6

COMPONENTES DE LOS HIDROCARBUROS VOLÁTILES

(Vehículo convertido con 10 000 Km de recorrido)

COMPONENTE	FÓRMULA	CONCENTRACIÓN, (g/km)
Benceno	C_6H_6	0,022
Tolueno	C_7H_8	0,041
1,2,3- Trimetilbenceno	C_9H_{12}	0,038
Formaldehido	HCHO	0,026

FUENTE: Datos experimentales.

Tabla 6.7

COMPONENTES DE LOS HIDROCARBUROS VOLÁTILES

(Vehículo convertido con 20 000 Km de recorrido)

COMPONENTE	FÓRMULA	CONCENTRACIÓN, (g/km)
Benceno	C_6H_6	0,031
Tolueno	C_7H_8	0,055
1,2,3- Trimetilbenceno	C_9H_{12}	0,046
Formaldehido	HCHO	0,040

FUENTE: Datos experimentales.

Tabla 6.8

COMPONENTES DE LOS HIDROCARBUROS VOLÁTILES

(Vehículo convertido con 30 000 Km de recorrido)

COMPONENT E	FÓRMUL A	CONCENTRACIÓ N, (g/km)
Benceno	C ₆ H ₆	0,047
Tolueno	C ₇ H ₈	0,071
1,2,3- Trimetilbencen o	C ₉ H ₁₂	0,059
Formaldehido	HCHO	0,055

FUENTE: Datos experimentales.

Tabla 6.9

**COMPONENTES DE LOS HIDROCARBUROS
VOLÁTILES**

(Vehículo convertido con 50 000 Km de recorrido)

COMPONENT E	FÓRMUL A	CONCENTRACIÓ N, (g/km)
Benceno	C ₆ H ₆	0,062
Tolueno	C ₇ H ₈	0,093
1,2,3- Trimetilbencen o	C ₉ H ₁₂	0,077
Formaldehido	HCHO	0,064

FUENTE: Datos experimentales.

6.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los análisis hechos, demuestran que el gas natural a parte de los componentes de origen (metano, etano, propano, dióxido de carbono y nitrógeno) contiene otros compuestos como los hidrocarburos volátiles como el formaldehído, benceno, tolueno y 1,2,3- trimetilbenceno cuyas concentraciones alcanzan el 0,079 g/km de la composición total del gas natural vehicular.

El gas natural vehicular, cuyo componente fundamental es el metano, considerado uno de los Compuestos Orgánicos volátiles, al reaccionar en la cámara de combustión del motor, con el aire y los componentes del aire, entre los cuales están los óxidos de nitrógeno, oxígeno, dióxido y monóxido de carbono, generan una serie de sustancias de diversas características químicas, la mayoría de ellas de acción tóxica para el hombre, aunque se generen en pequeñas proporciones, como las obtenidas en los análisis realizados.

El metano reacciona con radicales hidroxilo, oxígeno y óxidos de nitrógeno, produciendo agentes oxidantes como formaldehído, monóxido de carbono e hidroperoximetilo. El resto de hidrocarburos reacciona con radicales hidroxilo, ozono y oxígeno atómico, dando como productos finales nitratos de peroxiacilo (hidrocarburos alifáticos) y de peroxibenzoílo

(hidrocarburos aromáticos). En el proceso se produce además dióxido de nitrógeno y, de forma indirecta, un incremento del ozono troposférico. Cuando un vehículo tiene mayor recorrido, el motor ha trabajado más, ha sufrido desgaste y sus holguras varían, muchas veces esto permite el paso mínimo de aceite lubricante a la cámara de combustión, aportando nuevos compuestos químicos a la reacción, entre los que se encuentran aquellas sustancias consideradas en el paquete de aditivos que usan los aceites para motor.

La presencia de todas estas sustancias, aumenta la concentración de sustancias tóxicas en los gases de escape, debido a esto es que los motores de vehículo con un mayor recorrido, producen una elevada cantidad de Compuestos orgánicos volátiles de diversos tipos, lo cual se demuestran fehacientemente con los análisis realizados. En todos los análisis de los distintos tipos de motores se ha podido constatar, que las características funcionales, es decir, el estado de la máquina, por las condiciones de trabajo, influyen directamente en la emisión de compuestos orgánicos volátiles, tal como se puede observar ven las diferentes tablas de datos. Además, que los motores convertidos generan más HV que los dedicados y los motores reparados más que los dos anteriores.

CONCLUSIONES

Al término de la investigación podemos concluir en lo siguiente:

1. La generación de Hidrocarburos Volátiles en los gases de la combustión de los vehículos con motores convertidos al gas natural vehicular, depende de las características funcionales de estos y aumentan en función directa con el recorrido de vehículo.
2. A mayor recorrido del vehículo, mayor cantidad de Hidrocarburos Volátiles se generan durante la combustión. Para el caso del formaldehído por ejemplo aumenta de 0,015 hasta 0,064 g/km. En un vehículo con 50 000 km de recorrido.
3. La generación de Hidrocarburos Volátiles, como todo contaminante estos son acumulativos y poco a poco van contaminando la atmósfera de la ciudad de Ica. *arte.*
4. El compuesto orgánico volátil de mayor generación durante la combustión del gas natural es el 1,2,3-trimetilbenceno, el cual es considerado potencialmente cancerígeno.
- 5.

SUGERENCIAS

1. Se recomienda que el parque automotor se repotencie con la compra de vehículos equipados con motores dedicados a gas natural a fin de evitar la emisión masiva de Hidrocarburos Volátiles, los cuales en su mayoría son considerados cancerígenos y tienen una tendencia acumulativa en la atmósfera.
2. Los vehículos de cualquier tipo deben de tener una vida útil efectiva que no supere los 40 000Km, a fin de evitar la generación masiva de HV, ya que los motores que tienen un largo periodo de trabajo, se van deteriorando y la Combustión no es del todo efectiva, generándose como productos de la combustión, gases nocivos con un alto contenido de HV.

La investigación, su esencia y arte.

FUENTES DE INFORMACIÓN

1. Ballard, D., "How to Operate an Amine Plant", Hydrocarbon Processing, Vol 45, No.4, pp.137-144, April, 1966
2. Campbell, J.M., "Gas Conditioning and Processing", 5TH ed., Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1979
3. Campbell, G.R., "Improving NGL plant performance", Oil & Gas Journal, October 24, 1983, pp.33-88
4. Crum, F.S., "There is a place for J-T plants in LPG recovery", Oil & Gas Journal, August 10, 1981, pp. 132 - 138
5. Daviet, G.R. et al., "Simulation valúen prove out in DEA to MDEA Switch", Oil & Gas Journal, August 6, 1984, pp.47-50
6. Dingman, J.C., and Moorc, T.F., "Compare DGA and MEA Sweetening Methods", Hydrocarbon Processing, Vol.47, No.7, pp.138-140, July, 1968
7. Dow "Gas Conditioning Fact Book", 2nd cd., 1962
8. Dunn, C.L., Feeitas, E.R., Hill, E.S., and Sheeler, J.E.R., "Shell Reveals Commercial Data on Sulfinol Process", The Oil and Gas Journal, March 29, 1965, pp.89-92

9. Erbar, J.H. and Maddox, R.M., "Expansion processes, turbo expander efficiency vital for predicting liquid - recovery levels", Oil & Gas Journal, July 6, 1981, pp. 130-134
10. Fails, J.C., and Harris, Dr. W.D., "Practical Way to Sweeten Natural Gas", The Oil and Gas Journal, July II, 1960, Page 86-90
11. Goar, B.G., "Sulfinol Process has Several Key Advantages", The Oil and Gas Journal, June 30, 1969, pp. 117-120
12. Goar, B. Gene, "Today's Gas Treating Processes", Proceedings of the 1971 Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma
13. Gustafson, K.J., and Healy, M.J., "Removal of Hydrocarbon Sulfide from Natural Gas/Carbón Dioxide Mixtures with Molecular Sieves", Gas Conditioning Conference, 1968, University of Oklahoma
14. Hegwer, A.E., and Harris, R.A., "Selexol solves High H₂S/CO₂ Problem", Hydrocarbon Processing, Vol.49, No.4, pp.103-104, April, 1970
15. Kohl, A.L. and Riesenfeld, F.C., Gas Purification, 2ND ed., Gulf Publishing Co., Houston, 1974

16. Maddox, R.N. "Gas and Liquid Sweetening", 2ND ed., Campbell Petroleum Series, Norman, OK, 1974
17. Madelox, Dr. R. N., and Burns, M.D."MEA Process to be Considerad First", The Oil and Gas Journal, August 21, 1967,pp.83-85
18. Madelox, Dr. R .N., and Burns, M.D. "Iron-Oxide Process Design Calculations", The Oil and Gas Journal, August 12,1963
19. Madelox, Dr.R.N., and Burns, M.D. "Hot Carbonate - Another Possibility", The Oil and Gas Journal, October9, 1967, pp. 167-173
20. Maddox, Dr.R.N., and Burns, M.D. "Designing a Hot Carbonate Process", The Oil and Gas Journal, November 13, 1967,pp.122-131
21. Maddox, Dr. R.N., and Burns, M.D., "Physical Solution is the Key to These Treating Processes", The Oil and Gas Journal, January 8, 1968, pp.78-81
22. Maddox, Dr. R.N., and Burns, M.D., "How to Design amine absorbers", The Oil & Gas Journal, September18,1967, pp.112-121

23. Madelox, R.N. and Bretz, K.E., "Turbo Expander Applications in Natural Gas Processing", Journal of Petroleum Technology, May 1976, pp.611-613
24. Marston, Mark, "What to look for in maintaining efficiency, boosting profits of oil-absorption plants", Oil & Gas Journal, September 19,1983, pp.109-112
25. Morgan, D.J., "How externally refrigerated and expander process compare for high ethane recovery", Oil & Gas Journal, May 3, 1976, pp.230-243
26. Odello R., "Systematic method aids choice of field gas treatment", Oil & Gas Journal, "February 9, 1981, pp.103-110
27. Pearce,R.L., "H₂S Removal with MDEA", GPA H₂S Removal Panel Oil & Gas Journal, July 24, 1978, pp.46
28. Perry, C.R., "A New Look at Iron Sponge Treatment of Sour Gas", The Gas Conditioning Conference University of Oklahoma, March 31, and April 1, 1970
29. Perry, Charles R., "Basic Design and Cost Data on MEA Treating Units", Portable Treaters, Inc., Odessa, Texas

30. Perry, Charles R., "Design and Operating Amine Units for Trouble Free Unattended Operation", Proceedings of the 1969 Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman, Oklahoma
31. Rosen, Ward D., "Here's a Quick Design Method for Amine Sweetening Plants", Oil & Gas Journal, March 18, 1968, pp.75-78
32. Russell, T.H., "Straight refrigeration still offers processing flexibility", Oil & Gas Journal, January 24, 1977, pp.66-72
33. Russell, T.H., "Truck-mounted plant speeds gas processing", Oil & Gas Journal, February 1, 1982. pp. 129-133
34. Ryan, J.M., Holmes, A.S., Styring, R.E. and Price, B.C., "Pilot Tests Prove Ryan/Holmes Cryogenic Acid Gas/Hydrocarbon Separations", Proceedings of the 61ST Annual GPA Convention, J982
35. Thomas. T.L. and Clark, E.L., "Molecular Sieves reduce Economic Operational Process Problem", Oil & Gas Journal, August 12, 1968, pp.74 - 75
36. Zapffe, F., "Gas Sweetening", The Gas Conference, University of Oklahoma, April 6, 1965

ANEXOS

ANEXO 1

Punto de Inflamación, Clasificación de Inflamabilidad y Límites Laborales de Exposición de Algunos Compuestos Orgánicos Volátiles de Importancia Industrial

Compuesto	Punto de inflamación, °C	Inflamabilidad ^a	TLVs, ppm ^b
n-hexano	-21.7	3	50
heptano	-3.8	3	400
benceno	-12.2	3	10
tolueno	4.4	3	50
xileno	29.4	3	100
nafta	-45.5	3	---
metanol	10	3	50
alcohol isopropílico	12.7	3	400
acetona	-20.5	3	750
metil-etil-cetona	-9.4	3	200
metil-isobutil-cetona	21.1	3	50
formiato de metilo	-18.9	3	100
etilformiato de etilo	-20.5	3	100
acetato de metilo	-9.4	3	200
acetato de etilo	-3.8	3	400
acetato de n-propilo	12.7	3	200
acetato de n-butilo	23.9	3	10
acetato de n-amilo	29.4	3	100
éter etílico	-45.5	4	400
dioxano	12.2	3	25
éter monometílico del propilglicol	37.8	3	100
dietilamina	-22.7	3	5
trietilamina	-6.6	3	1
butilamina	-12.2	3	---
ciclohexilamina	32.2	3	10
etanolamina	85.0	2	3
dietanolamina	137.8	1	0.46
tetrahidrofurano	-15.0	3	200

^a De acuerdo con la *National Fire Protection Association* (NFPA) de Estados Unidos, los materiales pueden ser de las siguientes categorías:

- 0 No inflamables
- 1 Que deben ser precalentados antes de que ocurra la ignición
- 2 Que deben ser calentados moderadamente, o expuestos a temperaturas ambientales relativamente altas, antes de que ocurra la ignición
- 3 Líquidos y sólidos que pueden ser inflamables casi bajo cualquier tipo de temperaturas ambientales
- 4 Que vaporizan rápidamente a presión atmosférica y temperatura ambiental normal o que se dispersan rápidamente en el aire y pueden ser fácilmente inflamables.

^b Límites Ambientales de Exposición Laboral. Concentraciones Promedio Ponderadas en el Tiempo, son los límites para exposiciones en el ambiente ocupacionales establecidos para 8 horas de trabajo diario y 40 horas de trabajo a la semana.

Fuente: Modificado de ACGIH (1995-96).

ANEXO 2

Principales Grupos de COV

Grupo	Ejemplos
Hidrocarburos alifáticos	pentano, hexano, heptano
Hidrocarburos alicíclicos	ciclohexano, trementina (aguarrás)
Hidrocarburos nitrogenados	nitroetano
Hidrocarburos aromáticos	benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno, cumeno
Hidrocarburos clorados	metilcloroformo, tricloroetileno, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, 1,1,2-tricloroetano
Alcoholes	metanol, isopropanol
Glicoles	etilénglicol
Cetonas	acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona
Ésteres	formiato de metilo, acetato de etilo
Éteres	éter etílico; éter isopropílico; metilcelosolve (éter monometílico del etilénglicol)
Aldehidos	formaldehido; acetaldehido.

FONDO EDITORIAL

La investigación, su esencia y arte.

ANEXO 3

Composición Porcentual de los COV con una Concentración del 1% o Mayor en las Gasolinas Comerciales en los Estados Unidos

Compuesto	Porcentaje en peso	
	Intervalo	Promedio ponderado ^a
Tolueno	5-22	10
2-Metilpentano +	4-14	9
4-Metil-cis-2-penteno +		
3-Metil-cis-2-penteno ^b		
<i>n</i> -Butano	3-12	7
<i>iso</i> -Pentano	5-10	7
<i>n</i> -Pentano	1-9	5
Xileno (tres isómeros)	1-10	3
2,2,4-Trimetilpentano	<1-8	3
<i>n</i> -Hexano	<1-6	2
<i>n</i> -Heptano	<1-5	2
2,3,3-Trimetilpentano	<1-5	2
2,3,4-Trimetilpentano	<1-5	2
3-Metilpentano+	<1-5	2
Metilciclohexano +	<1-5	1
1-cis-2-Dimetilciclopentano +		
3-Metilhexano ^b		
Benceno	<1-4	2
2,2,3-Trimetilpentano	<1-4	2
Éter metilterbutílico	<1-4	1
Metilciclopentano	<1-3	2
2,4-Dimetilpentano	<1-3	1
Ciclohexano	<1-3	1
1,2,4-Trimetilbenceno	<1-3	1
2-Metil-2-buteno	<1-2	2
2,3-Dimetilbutano	<1-2	1
<i>trans</i> -2-penteno	<1-2	1
Metilciclohexano	<1-2	1
3-Etiltolueno	<1-2	1
2,3-Dimetilpentano	<1-2	1
2,5-Dimetilpentano	<1-2	1
2-Metil-1-buteno	<1-2	1
Etilbenceno	>1-2	1

^a La suma de los promedios ponderados no es igual al 100 %, porque se detectaron numerosos componentes en concentraciones inferiores al 1 %.

^b Estos compuestos no pudieron ser separados por cromatografía de gases, ya que sus tiempos de retención son similares.

Fuente: IARC (1989).