



P. COMES y N. GONZALEZ
*Ineris: Parc Technologique Alata,
Verneuil-en-Halatte. (France)*

J. O. GRIMALT
*Dpt. Chimie de l'Environnement: Centre
de Recherche et de Développement du
C.S.I.C. Barcelona. (España)*

R. GOMEZ
Fundación MAPFRE. Madrid. (España).

Puesta a punto de un sistema de Muestreo y Análisis de COV en emisiones a la atmósfera

SUMARIO

Se ha puesto a punto un generador de atmósferas dinámicas de contaminación controlada para la evaluación de métodos de muestreo de compuestos orgánicos volátiles (COV) en el punto de emisión.

En el líquido effluente y húmedo se inyectan los contaminantes en fase líquida y finamente pulverizados. Después de su vaporización en la línea se toman muestras sobre adsorbentes sólidos.

A fin de evitar los efectos perturbadores del vapor de agua, se ha utilizado un dispositivo de dilución a base de nitrógeno. Dicha técnica ha demostrado ser más eficaz que el calentamiento de los tubos que contienen el adsorbente.

Con este tipo de generador es posible simular un gran número de situaciones experimentales a los effluentes calientes con una elevada tasa de humedad.

Para ilustrar la utilización de este generador se ha estudiado la toma de muestras de una mezcla de metanol, acetona y benceno sobre Tenax.

INTRODUCCION

El conocimiento de la concentración de COV en la fuente de emisión, en los lugares de trabajo o en la atmósfera es un factor fundamental para intentar limitar la contaminación mediante este tipo de compuestos.

No obstante, no existen métodos universales para la cuantificación de los COV *in situ*. En tal caso, se toman muestras y se captan los COV para analizarlos luego en el laboratorio, donde se elegirán los métodos analíticos en función de los COV captados.

Los dispositivos de muestreo pueden ser agrupados en tres tipos diferentes: adsorbentes sólidos, dispositivos de captación criogénica o recipientes para la toma de muestras de aire «completo». Estos últimos son del tipo de sacos de plástico, ampollas de vidrio o *canisters* (botellas metálicas).

Los problemas que surgen con los dispositivos de captación criogénica han hecho que hasta que aparecieron los *canisters* (y aun después) los adsorbentes han sido la primera elección para conocer mejor y dominar los diferentes adsorbentes a fin de aplicarlos luego al estudio de los COV. La mayor parte de éstos han sido utilizados previamente en el campo de la cromatografía. Tal es el caso

de los carbones activos (Carbopack, etcétera), Al_2O_3 , sílica y polímeros porosos, como el Chromosorb, el Porapak, las resinas XAD y el Tenax.

A fin de que las medidas sean cuantitativas, es necesario que la cantidad captada sea suficiente con objeto de detectar los compuestos de interés, sin alcanzar el volumen de ruptura del compuesto menos retenido, para no producir una pérdida de los productos buscados.

Aun cuando ciertos autores identifican el volumen de ruptura con el volumen máximo de muestreo (V_{mm}), sería más recomendable elegir un V_{mm} inferior para asegurar una mayor eficiencia de captación. Esta eficacia permite obtener resultados más próximos a la realidad.

No hay unanimidad respecto a la definición del volumen de ruptura. Como criterio se han utilizado los siguientes porcentajes: 50, 10, 5 o 1 por 100 de la concentración original medida a la salida del dispositivo de captación.

Parece ser más exacto hablar en términos de la cantidad total de muestra obtenida y no de la concentración a la salida del dispositivo de captación.

Probablemente, la forma más segura de establecer el volumen de ruptura de un compuesto dado por un adsorbente bien determinado es el método directo, que consiste en realizar un experimento de cromatografía a la salida del tubo que contiene el adsorbente. Para reproducir las condiciones de muestreo se hace pasar un caudal de una atmósfera contaminada de concentración conocida y constante a través de un tubo lleno de adsorbente.

Después se mide el volumen de las muestras obtenidas cuando se detecta a la salida el compuesto buscado (o bien, el compuesto menos retenido si se trata de una mezcla).

Hasta este momento, las experiencias para estudiar y tratar de predecir el comportamiento de los adsorbentes suponian la existencia de condiciones bastante simples e ideales: un solo compuesto cada vez, escasa o ninguna humedad, con ausencia de algún otro contaminante capaz de interferir.

Por tanto, es necesario matizar las conclusiones de dichos trabajos. Ciertos autores son conscientes de estas limitaciones: Pellizzari señala los peligros del desplazamiento cromatográfico cuando se tiene varios compuestos con afinidades diferentes respecto al solvente: los más afines desplazarán a los menos afines, cuyo volumen de ruptura, por consiguiente, se verá disminuido.

También es necesario evaluar el efecto de la humedad sobre ciertos adsorbentes (especialmente cuando se analizan COV polares), así como el de los contaminantes, como el ozono, los NO_x o el SO_2 , que pueden atacar ya sea a los COV o bien al adsorbente.

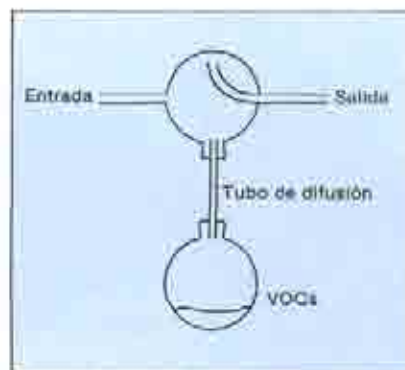
GENERACION DE ATMOSFERAS CONTAMINADAS CONTROLADAS

En los ensayos directos para estudiar los volúmenes de ruptura y las tasas de recuperación de los adsorbentes es necesario utilizar cantidades conocidas de los compuestos que serán captados. Existen varias técnicas de introducción. La más sencilla consiste en depositar los compuestos en fase líquida sobre el adsorbente con ayuda de una jeringa.

Como este procedimiento no es representativo de una toma de muestras en el aire, se ha reemplazado el líquido por un volumen conocido de los compuestos en fase de vapor. Sin embargo, persiste el problema del volumen muy limitado (el de la jeringa), lo que ha inducido a la utilización de métodos dinámicos, es decir, hacer pasar una corriente de gas (especialmente de aire) que contenga los vapores de los compuestos a estudiar. Para que la concentración en la fase de vapor se mantenga constante durante un tiempo suficiente, McKelvey había concebido los tubos de difusión (Fig. 1). El compuesto de interés era introducido en fase líquida en un recipiente cerrado por un tapón atravesado por un tubo de difusión (de longitud y diámetro perfectamente regular).

A la salida del tubo, el caudal de vapor se mezcla con un caudal de aire con fines de dilución para alcanzar la concentración deseada. Es-

FIGURA 1. Dispositivo del tubo de difusión.



te método ha sido aplicado por otros autores. Los inconvenientes son: la necesidad de utilizar varios tubos, según las concentraciones deseadas; la imposibilidad de tener una relación constante de la concentración si se utilizan varios compuestos, y la necesidad de la calibración por gravimetría, tarea bastante pesada y que lleva un tiempo considerable. Una variante simplificada consiste en vaporizar una cierta cantidad de líquido en un recipiente y hacer pasar luego un caudal de aire para barrer esta atmósfera.

Otra alternativa de los tubos de dilución son los tubos de permeación. Desgraciadamente, parece que la única ventaja con relación al método McKelvey sería su facilidad de manipulación, permaneciendo igual el control del caudal por pesada.

Con el afán de hacer que estos métodos sean más o menos «continuos», Russell inyectaba el líquido en una corriente de aire que arrastraba los vapores generados térmicamente. Por otra parte, Hori vaporizaba la mezcla líquida con ayuda de una esfera de vidrio sinterizado.

Finalmente, otros autores han utilizado mezclas previamente preparadas de vapores en aire.

Todo este conjunto de dispositivos destinados a evaluar las técnicas de muestreo, como ya se ha dicho, no pretenden ser más que una aproximación de laboratorio de las atmósferas objeto de análisis. Además, la mayor parte de los experimentos han sido concebidos para medidas de inmisión, lo cual descarta los problemas de los efluentes en el punto de emisión.

A fin de permitir la evaluación de las técnicas de muestreo y de análisis de los COV en el punto de emisión se ha construido y puesto a punto una planta piloto de contaminación, que simula los efluentes industriales que contienen cantidades de COV

El conocimiento de la concentración de los compuestos orgánicos volátiles en la fuente de emisión, en los lugares de trabajo o en la atmósfera es un factor fundamental para intentar limitar la contaminación de este tipo de compuestos.

del orden de varias decenas de mg/m^3 y que puede funcionar en gran número de situaciones experimentales.

Por otra parte, es posible agregar otros contaminantes, como, por ejemplo, los NO_x , SO_2 , etc.

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Descripción de la planta piloto (Fig. 2)

1. *Generador de gases calientes.* Está constituido por un horno circular con revestimiento refractario interior, un quemador de gas natural encendido eléctricamente y una entrada de aire primario.

2. *Entrada de aire de dilución.* Este es aspirado a través de una abertura de 90 mm de diámetro, efectuada sobre el tubo de acero inoxidable (316 l) a 200 mm de la salida del horno.

3. *Entrada de agua.* Se trata de un dispositivo de introducción de agua finamente pulverizada por medio de un pulverizador asistido.

4. *Intercambiador térmico.* Se trata de tres baffles de acero inoxidable refrigerados por agua.

5. *Bombeo de los COV.* La mezcla de los COV en estado líquido es aspirada de un recipiente mediante una bomba de pistón a alta presión, del tipo de cromatografía líquida (Chromatem 380). La boca de la bomba se halla unida a la línea de introducción de los COV mediante un tubo de Teflon de 1 mm de diámetro interno.

6. *Pulverización asistida de los COV.* El tubo de introducción de los COV es un dispositivo de acero de 1 m de longitud, equipado con un pulverizador asistido. El dispositivo está protegido por una envoltura refrigerada mediante agua con objeto de evitar la destilación de los COV en el tubo.

El tornillo de fijación del tubo a la base de la columna permite la regulación de la profundidad del tubo dentro de la columna.

7. *Columna contaminada.* La corriente de aire contaminado por los COV se desarrolla dentro de una canalización de acero inoxidable constituido por elementos mecánicamente soldados de $\varnothing = 290$ mm, separados por juntas de Teflon. El conjunto tiene 5.000 mm de altura.

8. *Control de los parámetros de funcionamiento.* La columna dispone

de tres puntos para medición de la temperatura mediante termopares tipo K, dos en la parte superior de la columna y un tercero cerca de la base.

El nivel total de contaminación de la corriente de aire se mide mediante un analizador con detector FID (Cosma RS-55), cuya gama de concentraciones de trabajo está comprendida entre 1 y 100 ppm de metano equivalente.

La velocidad del efluente se mide mediante un tubo Pitot y un micromanómetro electrónico de tipo capacitivo (Furness Controls FCO-14).

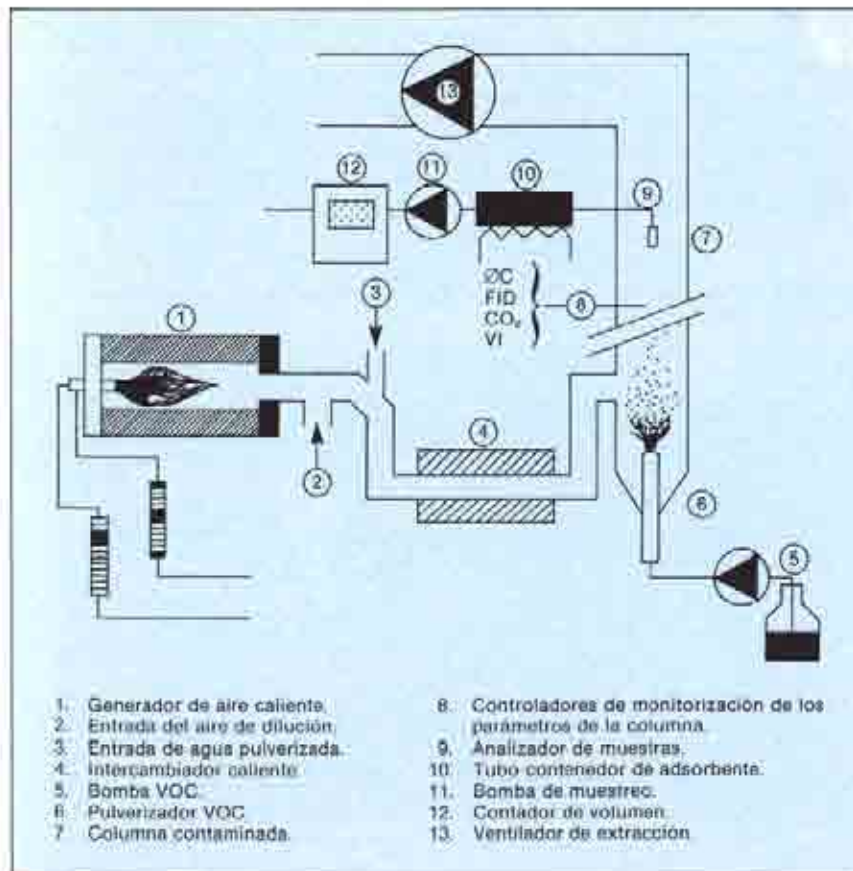
Dicho micromanómetro se utiliza dentro de una gama de 0 a 1 mm de columna de agua de depresión con regulación de la constante de tiempo. Según sean las aplicaciones y las necesidades, también se pueden añadir otros analizadores de tipo O_2 o CO_2 , por ejemplo.

9. *Dispositivo de toma de muestras.* La toma de muestras se lleva a cabo mediante un tubo que desemboca en un diluyente dinámico de nitrógeno. El dispositivo de dilución está enteramente hecho de vidrio y su relación de dilución es 1:10 (Fig. 3).

La relación de dilución está verificada permanentemente por dos analizadores de O_2 , situados antes y después del dispositivo de dilución.

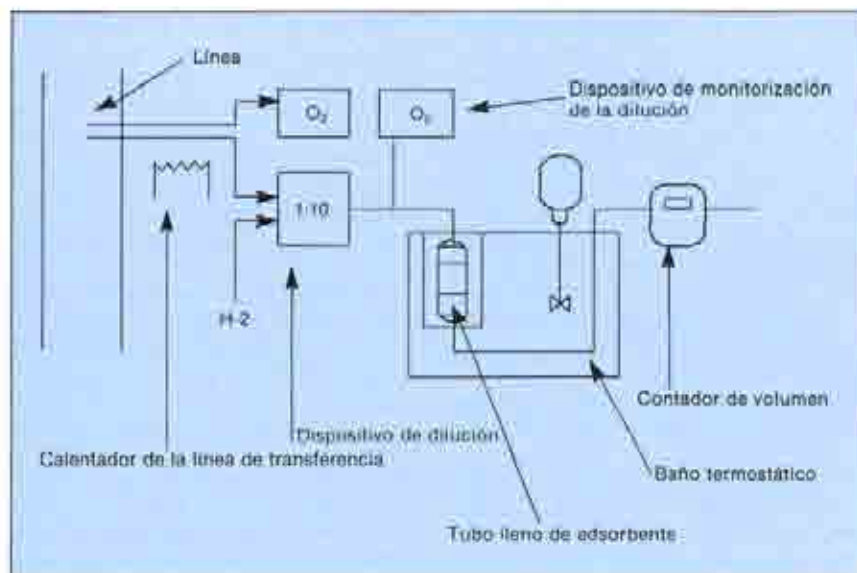
Para evitar toda condensación sobre las paredes, el equipo de dilución se calienta alrededor de 150°C . La utilización del dispositivo de dilución provoca una disminución de la presión parcial del vapor de agua en el cartucho del adsorbente y evita toda condensación en el regulador de temperatura del dispositivo de captación. La condensación produciría, en efec-

FIGURA 2



Para reproducir las condiciones de muestreo se hace pasar un caudal de una atmósfera contaminada de concentración conocida y constante a través de un tubo lleno de adsorbente.

FIGURA 3. Esquema de los dispositivos de dilución y toma de muestras.



to, un inconveniente a la hora de la toma de muestras, debido al brusco aumento de la pérdida de carga dentro del cartucho, y, además, el análisis cromatográfico se vería dificultado a causa de la presencia de agua.

10. *Cartucho de adsorbente.* El cartucho está constituido por un tubo de vidrio (\varnothing 4 mm), con 150 mg de Tenax y obturado mediante lana de vidrio.

La estanqueidad de los tubos durante el muestreo y el almacenaje queda asegurada mediante tapones de acero inoxidable tipo Swagelock, provistos de anillos de Teflon. Este sistema ha demostrado ser el más seguro en comparación con otros dispositivos de cierre.

11. *Bomba de muestreo.* De tipo membrana, que trabaja por aspiración (Charles Austencapex 2D).

12. *Contador de volumen.* El volumen de la toma de muestras constituye un parámetro crítico en los ensayos de dicha operación, lo cual exige la utilización de un contador de volumen de precisión (Schlumberger).

13. *Ventilador de extracción.* El extractor, colocado por debajo de los aparatos de medición y de toma de muestras, hace trabajar el sistema en depresión (alrededor de 60 mm en la columna de agua).

Funcionamiento de la planta piloto

1. *Puesta en marcha.* Después de haber puesto en marcha el aire primario y el extractor, se pone en marcha el quemador.

Una vez que la llama ha sido encendida, se abren el grifo de agua del intercambiador y las válvulas de las líneas de aire comprimido. Si se trabaja con el pulverizador de agua, es necesario esperar que el dispositivo esté caliente antes de abrir el grifo de agua. En caso contrario, se corre el riesgo de obturar la parte baja del intercambiador con agua no vaporizada. A continuación es necesario conectar los distintos analizadores y la bomba cromatográfica.

2. *Funcionamiento.* Los efluentes producidos durante la combustión del gas natural abandonan el horno a una temperatura cercana a los 1.000 °C. La depresión creada por el

extractor aspira el aire caliente, así como el aire de dilución, lo que hace que el caudal total aumente y la temperatura disminuya. A continuación, las gotitas de agua, en contacto con el efluente, se vaporizan, lo que significará una nueva disminución de la temperatura.

El efluente humedecido continúa siendo enfriado —esta vez dentro del intercambiador— y llega a la base de la columna a una temperatura de alrededor de 200 °C (típica). En este momento se introducen los COV finamente pulverizados; en la parte superior de la columna se encuentran en estado de vapor y en forma de mezcla homogénea.

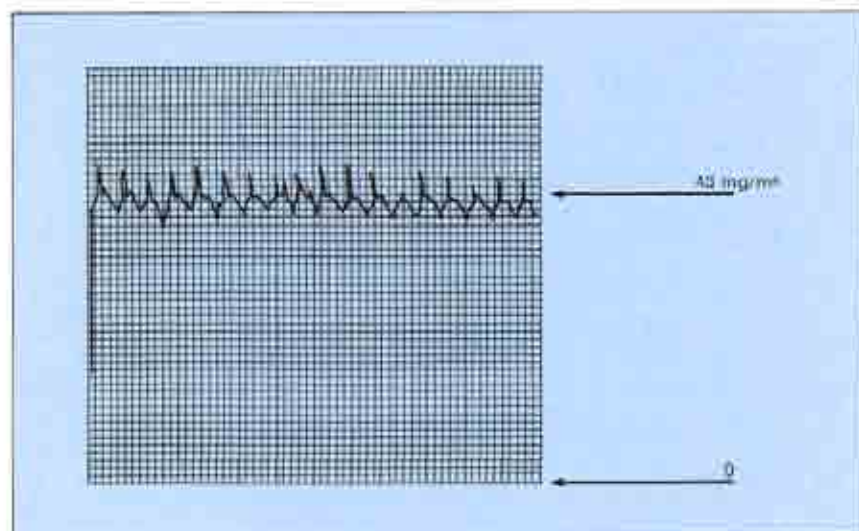
La figura 4 muestra el registro de la señal FID cuando se inyectan los COV en la columna. Los picos que aparecen a intervalos regulares corresponden a los ciclos de la bomba.

MODIFICACION DE LOS PARAMETROS

Una de las principales ventajas de esta planta piloto frente a otros dispositivos destinados a crear atmósferas contaminadas controladas es la variedad de situaciones experimentales que es posible simular: la temperatura, la humedad, el caudal de humo, la concentración y tipo de los contaminantes, todos los cuales constituyen parámetros regulables para cada una de las configuraciones.

Sin embargo, no es posible regular libremente todos los mencionados parámetros. En efecto, algunos de ellos son interdependientes, lo que en ocasiones obliga a volver a calcular el

FIGURA 4. Monitorización del nivel de contaminación de la columna (Detector FID).



En los ensayos directos para estudiar los volúmenes de «ruptura» y las tasas de recuperación de los absorbentes es necesario utilizar cantidades conocidas de los compuestos que serán captados.

conjunto de dichos parámetros con el fin de obtener una nueva situación experimental.

Por ejemplo, la temperatura del efluente depende de la marcha de la combustión (es decir, del caudal de gas natural y de la relación gas/aire primario), del caudal del efluente (o del aire de dilución), del caudal de agua pulverizada, del caudal y la temperatura del agua de refrigeración y, en menor medida, de la temperatura ambiente (debido a la pérdida de calor a través de las paredes de la columna, a pesar de la mala conductividad del acero inoxidable). Por supuesto, todos los factores tienen una incidencia más o menos marcada sobre el funcionamiento de la planta piloto. Los más fácilmente regulables son el caudal de gas natural y el de agua pulverizada. Cuando el caudal de agua debe fijar la tasa de humedad que se desea en el efluente, sólo queda el caudal de gas para controlar la temperatura.

CAMPO DE UTILIZACIÓN DE LA PLANTA PILOTO

Las regulaciones típicas referentes a la planta piloto son las siguientes:

- Caudal de gas: 3,24 m³/h.
- Caudal de aire primario: 70 m³/h (depresión: 55 mm de columna de agua).
- Caudal de agua: 17 l/h.
- Depresión en columna: 55 mm de columna de agua.
- Caudal de la bomba cromatográfica: 12,5 g/h (0,3 ml/min).

Todos los parámetros anteriores han sido seleccionados por tener las siguientes condiciones experimentales:

- Temperatura de la línea: 145 °C.
 - Humedad del efluente: 10 por 100 (vol.).
 - Caudal del efluente: 273 m³/h.
 - Concentración de CO₂: 1,8 por 100.
 - Concentración de la mezcla COV: 46 mg/m³.
- (Mezcla COV: acetona-benceno-metanol: 1:1:1 vol.)

Además de estas condiciones, la planta piloto puede trabajar dentro de los siguientes límites:

- Caudal máximo del efluente: alrededor de 400 m³/h (en función de la temperatura).
- Caudal máximo de gas natural: 4 m³/h.
- Caudal máximo de agua: 48 l/h.
- Caudal máximo de la bomba cromatográfica: 9 ml/min nominales.

Cuando se trata de la simulación de efluentes con un alto porcentaje de humedad, la planta piloto puede alcanzar valores superiores al 40 por 100 de concentración de vapor de agua, siempre a una temperatura y con un caudal de humo suficientes.

La planta piloto se muestra especialmente poderosa en lo que puede considerarse quizá el aspecto más crítico del tipo mencionado de simulación, es decir, la introducción de contaminantes.

Dentro una amplia gama de caudales se pueden inyectar, en condiciones estacionarias, casi todas las soluciones de solventes o bien otros compuestos que se puedan hallar en los efluentes reales: compuestos puros con mezclas complejas y proporciones similares a las soluciones diluidas.

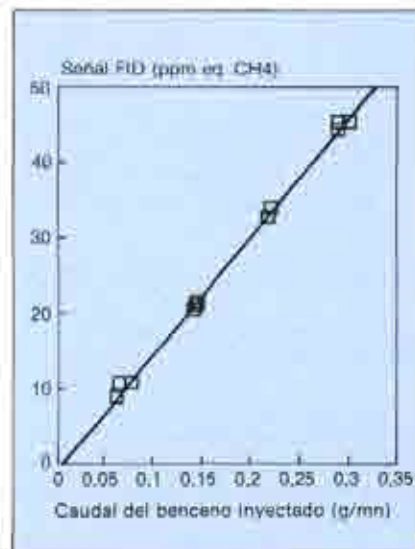
Llegado el caso, también se podría considerar la introducción de contaminantes gaseosos del tipo NO_x, SO₂, etcétera.

RESULTADOS

Antes de efectuar las primeras campañas de ensayos de recuperación se ha medido la señal FID al frente de la columna, en función del caudal de los COV inyectados. La figura 5 ilustra los resultados obtenidos respecto a 16 medidas.

Por otra parte, con el fin de ilustrar las posibles aplicaciones del generador, se han estudiado los porcentajes de recuperación sobre Tenax

FIGURA 5. Señal FID vs. tasa de inyección del benceno. Y — ordenada del eje: — 016 (desviación standard: 0,121). Coef. de regresión: 0,999.



de tres compuestos volátiles: acetona, metanol y benceno.

Los parámetros de la planta piloto han sido descritos en la sección referente al campo de utilización.

Los tubos de adsorbente fueron analizados por termodesorción y cromatografía gaseosa, con detector FID. Para ello se han utilizado un termodesorbente Supelco y un cromatógrafo Dani 3900, dotado de una columna CPWAX 52 CB (50 m × 0,53 mm × 2 μm). El caudal de gas portador (helio) era de 3 ml/min y la temperatura isotérmica de 90 °C.

En la figura 6 aparecen los porcentajes de recuperación de los muestreos realizados sin diluyentes. Vo-

El control permanente de los parámetros de funcionamiento de la «línea», en particular el grado de contaminación, constituye una garantía respecto a la cantidad de materia introducida en la misma.

lumen de la toma de muestras: 5 l; caudal: 270 ml/mn, y T: 20 °C.

El estudio de la influencia del caudal de la toma de muestras con diluyente fue realizado con tres caudales diferentes: (20, 50 y 100 ml/mn) para un volumen obtenido por muestreo de 3 l (Fig. 7).

Las figuras 8 y 9 muestran los resultados de la toma de muestras en las siguientes condiciones: volumen: 1 l, y temperaturas: 10 y 20 °C.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Generador de atmósferas contaminadas

Este tipo de dispositivo experimental resulta especialmente útil cuando las gamas de concentración de los COV son elevadas (algunas decenas de mg/m³).

Los componentes no quemados, que provienen del horno de gas resultan despreciables ante el caudal de los COV del sistema de inyección; por otra parte, dicho sistema de introducción, totalmente mecánico, facilita la utilización de cualquier mezcla o solución de compuestos orgánicos. Además, la puesta en marcha es muy rápida.

El control permanente de los parámetros de funcionamiento de la línea, en particular el grado de conta-



minación, constituye una garantía respecto a la cantidad de materia introducida en la misma.

La validez de las experiencias de muestreo realizadas con este generador depende de la capacidad del mismo para trasladar a la cabeza de la columna todos los contaminantes inyectados en su base sin que ocurran pérdidas significativas.

Si se mide la señal del detector FID que se halla en la cabeza de la co-

lumna en función del caudal de los COV inyectados, se calcula la media del eje y se determina la ordenada en su origen, se podrá tener una idea de las posibles pérdidas constantes (adsorción sobre la pared, por ejemplo). Se constata que el valor de la ordenada en su origen guarda el mismo orden de magnitud que la diferencia tipo y se mantiene débil en relación a las magnitudes medidas (Fig. 5).

FIGURA 6. Recuperación de la mezcla (%). Volumen del muestreo: 5 l. Flujo del muestreo: 270 ml/mn. T: 20 °C. No se utilizó dispositivo de dilución.

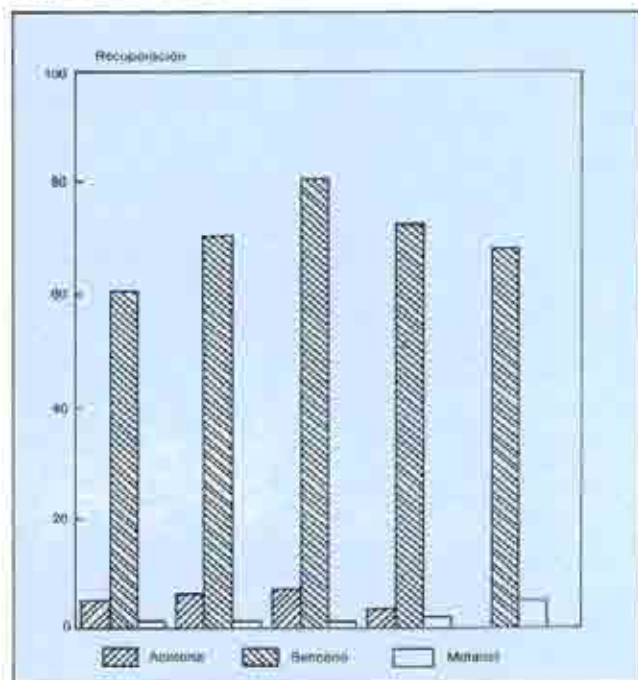


FIGURA 7. Recuperación de benceno (%). Volumen del muestreo: 3 l. Flujo del muestreo: 20, 50 y 100 ml/mn. T: 20 °C. Se utilizó dispositivo de dilución.

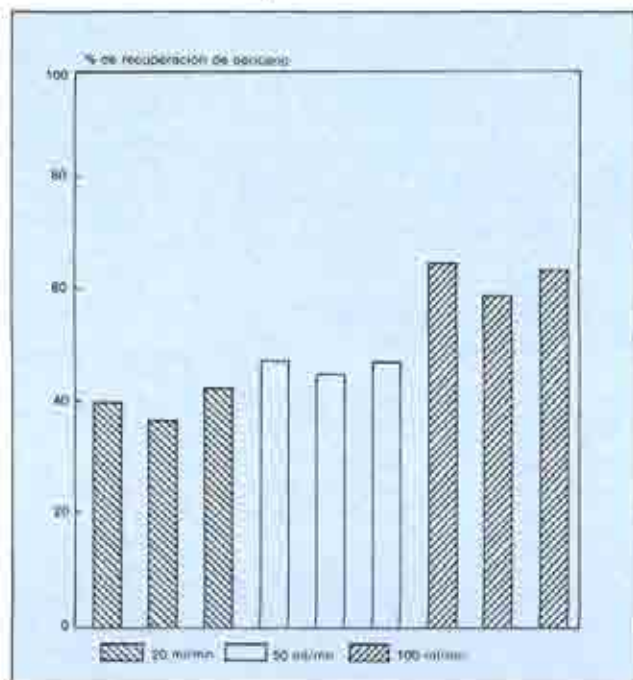


FIGURA 8. Recuperación de la mezcla (%). Volumen del muestreo: 1 l. Flujo del muestreo: 50 ml/mn. T: 20 °C. Se utilizó dispositivo de dilución.

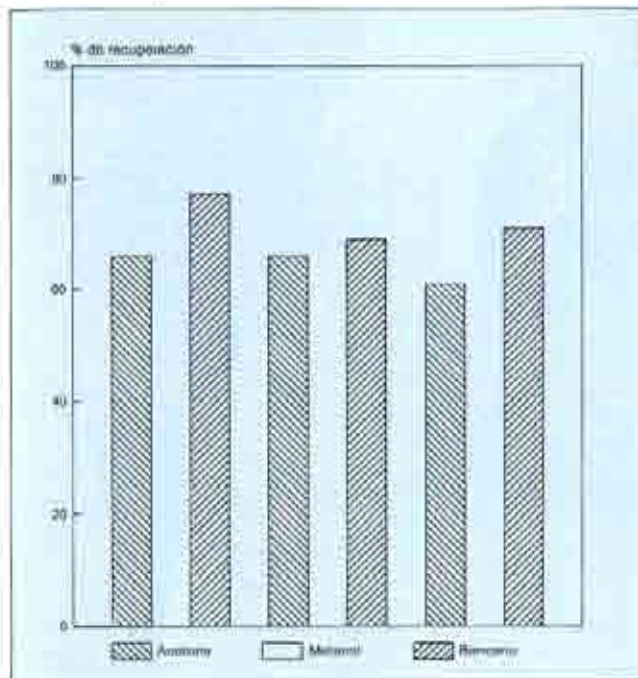
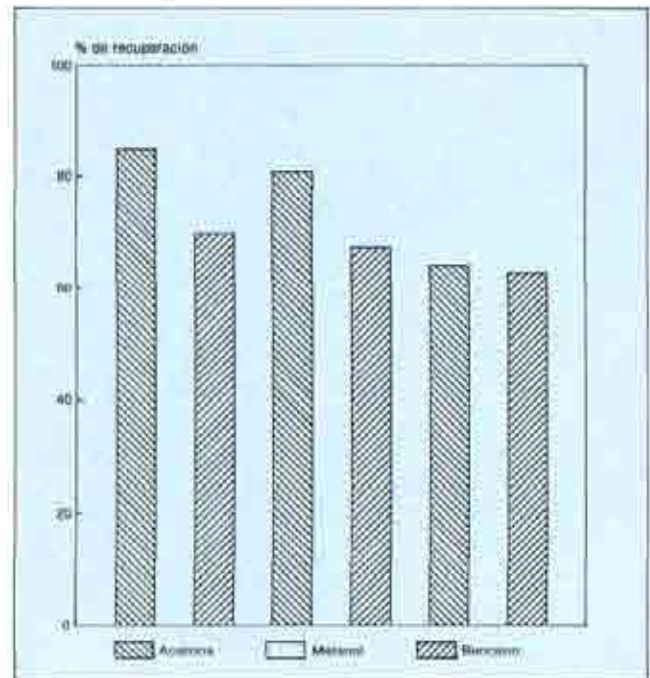


FIGURA 9. Recuperación de la mezcla (%). Volumen del muestreo: 1 l. Flujo del muestreo: 50 ml/mn. T: 10 °C. Se utilizó dispositivo de dilución.



MUESTREOS

Los resultados correspondientes al muestreo sin diluyente (Fig. 6) evidencian una recuperación muy débil de los compuestos polares (acetona y metanol) en relación al benceno. Este último compuesto se recupera con un porcentaje bastante elevado.

Los ensayos realizados respecto al benceno solo en diferentes caudales (Fig. 7) demuestran que el porcentaje de recuperación puede degradarse en caudales muy débiles. Se ha obtenido el mismo tipo de resultados en otros casos.

Los efectos del volumen de ruptura son bastante notorios cuando se toman muestras de 1 l (Figs. 8 y 9). La recuperación es considerable tanto en el caso del benceno como en el

de la acetona (80 y 0,7 l de volumen de ruptura, respectivamente), pero despreciable en cuanto al metanol, cuyo volumen de ruptura es de alrededor de 40 ml.

La temperatura del cartucho de adsorbente puede también influir sobre las cantidades de cada compuesto retenidas sobre el adsorbente. En efecto, se observa (Figs. 8 y 9) que la cantidad de acetona recuperada es superior a 10 °C que a 20 °C.

CONCLUSION

Hemos construido y puesto a punto una planta piloto de contaminación con capacidad para simular la emisión de los COV en condiciones experimentales muy diversas que autorizan la validación de los métodos de muestreo y se acercan, dentro de lo posible, a las condiciones reales de utilización.

Se han elegido productos, como el metanol, cuya cuantificación se considera difícil, con objeto de poner rápidamente en evidencia los puntos débiles de los protocolos utilizados.

La utilización de un diluyente de nitrógeno, unida a un volumen de muestreo adecuado, permite captar conjuntamente el benceno y la acetona, quedando el metanol siempre fuera de alcance. El diluyente supondrá, naturalmente, la utilización de un gas de dilución muy puro, pero

eliminará gran número de problemas relacionados con la humedad del effluente.

Un dispositivo que genera atmósferas contaminadas, como el que se ha presentado, constituye un medio de simulación del conjunto de operaciones que se relacionan con el muestreo de un effluente industrial.

La recuperación final tendrá muy en cuenta todas las perturbaciones relacionadas con la composición del effluente y con las pérdidas de materias en el momento de las diversas manipulaciones, pues, en efecto, el análisis químico de los compuestos captados y el cálculo del porcentaje de recuperación no son los únicos elementos de los que depende la calidad de la medición. También tendrá gran importancia todo lo que se refiere a la parte física del protocolo de muestreo *in situ*.

Con el material descrito se procederá a la validación de los protocolos de muestreo de una cantidad importante de compuestos orgánicos volátiles que se encuentran comúnmente en la industria.

Antes de intervenir en el campo industrial conviene hacer algunos ensayos en la planta piloto, acercándose todo lo posible a las condiciones reales de utilización del adsorbente, con el fin de evitar importantes errores en la medida de las concentraciones de los COV en el momento de la emisión. ■

Con este tipo de generador es posible simular un gran número de situaciones experimentales relativas a los effluentes calientes con una elevada tasa de humedad.